

**MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE
2014/2015**

**CO-DEPOSIÇÃO EM PASTA DE RESÍDUOS DE TRATAMENTO
DE MINÉRIOS DE OURO COM INCORPORAÇÃO DE CINZAS
DE CARVÃO**

CARINA ISABELA GOMES NUNES

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DE MINAS E GEO-AMBIENTE

Orientador académico: Maria de Lurdes Proença de Amorim Dinis
(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia
da Universidade do Porto)

Co-Orientador académico: Maria Cristina da Costa Vila
(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia
da Universidade do Porto)

julho de 2015

Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente 2014/2015

Departamento de Engenharia de Minas

Tel. +351-22-508 1986

Fax +351-22-508 1448

✉ minas@fe.up.pt

Editado por:

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ feup@fe.up.pt

🌐 <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente - 2014/2015 – Departamento de Engenharia de Minas, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2015.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão eletrónica pelo respetivo Autor.

This work is a part of the project supported by the Portuguese National Funding Agency for Science, Research and Technology (FCT) “Tools for sustainable gold mining in EU (SUSMIN)”, Reference ERA-MIN/0002/2013 (<http://projects.gtk.fi/susmin>), Network on the Industrial Handling of Raw Materials for European Industries (ERA-MIN).

Eu sou tudo e nada.
Ora ativa ora passiva,
Agora presente, logo ausente
Mas... Bastante consciente.
Feliz por instantes,
Que aproveito na totalidade
Infeliz por momentos
Que me tornam um ser de verdade.
Sou quem sou e como sou,
Sou quem quero ser
Sou o que sou
Não o que os outros querem que seja.
Sou um ser pequeno,
Mas um grande ser,
Sou por vezes
O que enormes pessoas
Não conseguem ser.
Sou alguém!
Sinto, oiço, vejo...
E ao mesmo tempo ninguém
Porque sou apenas mais alguém.
Sou o Sol quente
E estou presente,
Sou Plutão frio
Quando sinto um vazio.
Sou decidida
E bastante recetiva.
Sou teimosa, mas rigorosa.
Sou um ser vivente,
E procurarei ir sempre
Mais e mais à frente.
Existo inserida
Numa sociedade decadente,
Mas tentado sempre
Procurar outra diferente.
Mais sociável,
Mais digna,
Mais transparente.
Adoraria visionar
Um doce e feliz olhar,
Em cada ser a passar.
Sou o desejo...
De que um dia...
O Mundo possa mudar!

Carina Nunes

Resumo

Existe cada vez mais um aumento da procura de metais, que são essenciais à vida humana. Hoje em dia, a indústria mineira, responsável pelo tratamento e exploração das matérias-primas, tem cada vez mais a preocupação em aproveitar os recursos minerais de forma racional e integradora tendo presente a obrigação da conservação do meio ambiente.

O sistema de deposição de rejeitados na forma de pasta, tem vindo, cada vez mais, a evoluir e a ser um tema de estudo, pois é um método com diversas vantagens para o meio ambiente sendo ainda mais estável do que os métodos mais tradicionais como a deposição de resíduos em forma de polpas contidas em barragens ou em bacias de estêreis.

Esta dissertação tem como principal objetivo fazer o estudo do comportamento da pasta de rejeitados, resultantes do tratamento de um minério de ouro explorado na Finlândia, com a incorporação de cinzas resultantes da queima de carvão. O benefício ambiental da utilização de cinzas provenientes das centrais termoelétricas traduz-se em duas grandes vertentes pois as cinzas podem, por um lado, atuar como um neutralizante na geração de drenados mineiros ácidos e por outro, a sua reutilização evita a deposição em aterro, o que representa vantagens significativas para ambas as indústrias.

Para a realização da parte experimental deste trabalho foram utilizadas cinzas volantes resultantes de outros trabalhos de investigação anteriores, cinzas de fundo da Central Termoelétrica de Sines e resíduos mineiros com origem na Mina de Kittilä, localizada na Finlândia.

Foram preparadas misturas com os resíduos de Kittilä e cinzas de carvão (volantes e de fundo) com diferentes percentagens, onde posteriormente se avaliou a sua resistência à flexão, à compressão e a sua consistência.

A caracterização dos resíduos de Kittilä, cinzas e misturas foi feita quanto à sua granulometria, composição química, determinação do pH, densidade, humidade e porosidade.

Foram realizados ensaios de lixiviação natural para determinar o potencial de lixiviação de alguns elementos e metais pesados, eventualmente presentes quer nas misturas preparadas, quer nos próprios materiais isolados (cinzas e resíduos de Kittilä). Foi feita a caracterização dos lixiviados (fase líquida) no decorrer dos ensaios de lixiviação natural, estes com duração de 12 e de 24 h, através da medição de alguns parâmetros físicos, tais como o pH, oxigénio dissolvido, salinidade, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos e temperatura. Foi ainda determinada a capacidade de geração de ácido, também das misturas e dos materiais.

Os resultados dos trabalhos desenvolvidos ao longo desta dissertação baseiam-se principalmente nos parâmetros físicos medidos durante os ensaios de lixiviação natural, cujos valores indicam um comportamento similar quer para os materiais quer para as misturas, com exceção das cinzas de fundo, onde se verificam valores quase nulos para a salinidade, condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos, sendo por isso um material pouco reativo. No entanto, apesar da fraca reatividade, a utilização das cinzas de fundo tem o inconveniente da necessidade de redução prévia do calibre para a homogeneização com os resíduos, o que pode representar um custo significativo.

Os resultados mais relevantes referentes à granulometria indicam que as misturas apresentam um comportamento semelhante, à exceção da mistura M3, cuja composição contém maior quantidade de cinzas de fundo, sendo este o material de calibre mais grosseiro, seguido dos resíduos de Kittilä e por último das cinzas volantes.

Relativamente ao pH é de referir que os resíduos de Kittilä apresentam um pH alcalino, contrariamente ao esperado, o que permite concluir que os resíduos de Kittilä já se encontravam neutralizados. Assim sendo, neste estudo, não foi possível verificar o efeito da incorporação de cinzas de carvão na neutralização de drenados mineiros ácidos, eventualmente produzidos pelos resíduos de Kittilä.

No que diz respeito aos resultados dos ensaios mecânicos, verificou-se que as misturas preparadas apenas com a pasta original e com as cinzas de fundo apresentam valores de resistência à flexão e à compressão mais baixos do que as misturas preparadas com os dois tipos de cinzas. Isto permite concluir que a granulometria mais grosseira das cinzas de fundo diminui a resistência mecânica da pasta de rejeitados com incorporação de cinzas.

Relativamente aos testes realizados para a determinação da percentagem de sólidos, verificou-se que a melhor consistência é obtida com uma percentagem de sólidos igual a 77 % tendo sido esta percentagem usada para a preparação das misturas a estudar. Foi possível concluir ainda que uma percentagem de sólidos igual ou acima a 82 % não é viável, pois nem toda a fase sólida é molhável o que impossibilita a produção da pasta.

Abstract

There is an increasing demand for metals that are essential to the human life. This leads to a growing concern of how to manage the mineral resources in a rational and sustainable way, by the entities responsible for the treatment and exploitation of raw materials.

The disposal of tailings as a paste has been evolving and turning into a subject of study, as it is a method with several advantages for the environment, being more stable than the more traditional methods such as deposition in tailings dams.

This dissertation aims to study the behavior of tailings, resulting from the treatment of gold ore exploited in Finland, in a paste form with the incorporation of ash from coal burning. The environmental benefit of using coal ash can be seen as a dual advantage for the environment as, on one hand, coal ash can act as a neutralizer in acid mine drainage generation and, on the other hand, the reutilization of coal ash avoids landfill disposal. This represents significant advantages for both industries.

The experimental work was carried out using fly ash from others previous research works, bottom ash from Sines coal-fired power plant and tailings from Kittilä's Mine, located in Finland.

Mixtures were prepared with different percentages of tailings and ash and, afterwards, their flexural strength, compressive strength and consistency were assessed.

All original materials, as well as the prepared mixtures, were characterized for particle size, chemical composition, pH, density, moisture and porosity.

Natural leaching tests were carried out to evaluate the potential to leach heavy metals and other relevant elements, eventually present both in the original materials (Kittilä tailings and coal ash) and in the prepared mixtures. During these tests (that took 12 to 24 hours to complete), the liquid phase was characterized for several parameters such as pH, dissolved oxygen, total dissolved solids, salinity, electrical conductivity and temperature. The acid generation capacity was also tested, both for the original materials and for the prepared mixtures.

The main results of the experimental work developed in this dissertation are mainly based on the physical parameters measured during the leaching tests, which values show a similar behavior in the original materials and in the mixtures, with an exception for bottom ash, where the values for salinity, electrical conductivity and total dissolved solids are almost zero, and therefore this is a rather reactive material. However, has a drawback, these coal ash need to be ground to get a sufficiently fine grain size to be able to mix with mining waste which entails costs, which means that, despite the low reactivity, the use of bottom ash has the disadvantage of the need for size reduction prior to homogenization with waste, which can represent a significant cost.

In what concerns to particle size, the most relevant results indicate that the prepared mixtures present a similar behavior, with the exception of mixture M3, whose composition contains a greater amount of bottom ash, being the coarser material, followed by Kittilä tailings and finally the fly ash.

Regarding the pH values it is verified that Kittilä tailings have an alkaline pH, contrary to the expected, which indicates that the Kittilä tailings were already neutralized. Therefore, in this

study, it was not possible to ascertain the effect of the incorporation of coal ash in neutralizing acid mine drainage, eventually produced by Kittilä tailings.

In what concerns to the mechanical tests results it was verified that the mixtures composed only by Kittilä tailings and bottom ash have lower mechanical strength than those mixtures prepared with a combination of both types of coal ash. This allowed us to concluded that the coarser particle size of the bottom ash decrease the mechanical strength of the tailings paste with ashes incorporated.

For the tests carried out to determine the percentage of solids to work with, it was verified that the best consistency was obtained with a percentage of solids of 77 %, and this percentage was adopted for the preparation of the mixtures to be studied. It was also possible to conclude that a solids percentage equal or above 82 % is not practical, as not all the entire solid phase is wetted which doesn't allow the production of a paste at all.

Agradecimentos

É agora, um último pequeno passo para um grande passo na minha vida. A realização desta dissertação representa o cessar de todos estes anos como estudante, é o culminar da realização de um sonho pessoal. No entanto, não quero de forma alguma, dizer que a minha vida de estudante chegou ao fim, acredito que apenas, vou concluir uma fase da minha aprendizagem e esperar que outras venham, com as quais poderei aperfeiçoar e melhorar todos os ensinamentos adquiridos nesta grande e enorme família que é a FEUP.

Aproveito então esta secção para fazer os meus agradecimentos, começo pela minha orientadora, Professora Doutora Maria de Lurdes Proença de Amorim Dinis, por toda a ajuda, apoio, compreensão e preocupação demonstradas ao longo destes anos, um obrigado especial pela oportunidade de fazer parte do projeto de Sines, o qual contribuiu para uma vertente prática do curso, a qual nunca esquecerei.

A minha coorientadora Professora Doutora Maria Cristina da Costa Vila que sempre esteve presente e me ajudou nas tarefas a executar ao longo desta dissertação.

Agradeço à EDP, ao Eng.º João Amaral, pelo fornecimento das amostras de cinzas de carvão e em particular, ao Eng.º Hélder Faia, pela disponibilidade para qualquer esclarecimento relativamente às cinzas cedidas.

A todos os meus professores, desde a escola primária até a faculdade que de uma forma ou de outra contribuíram para a minha educação, quer pessoal quer técnica.

Aos meus amigos, João Silva, Miguel Moreira, Joana Duarte, Isaura Pinto, Tiago Rodrigues, Diogo Martins, Vítor Lopes, Luís Santos e Rafael Neto que me acompanharam ao longo desta jornada e me ajudaram numa ou outra fase da minha vida académica ou pessoal. Não posso deixar de referir, Gustavo Alves, Diana Carvalho, Cheila Pacheco Margarida Campos, um especial obrigada “às minhas meninas” cujos 50 cêntimos, guardarei para sempre; agradeço por estarem presentes na minha vida quer nos momentos de risadas contínuas, quer nos momentos de tristeza, os quais com vocês foram mais fáceis de superar, agradeço todos os momentos passados, os conselhos, as palavras, os gestos e a sinceridade.

Não posso deixar de referir a Sofia Martins, com a qual aprendi a olhar para a vida de uma forma simples, mas objetiva, contigo aprendi que não há limites, para fazer basta querer, és para mim um exemplo de que empenho e persistência nos levam onde quisermos chegar.

A ti, Vera Marinho, que não te considero uma amiga normal, considero te uma amiga “anormal”, porque contigo descobri que anormal é significado de ser diferente e ser diferente é ser uma pessoa normal. Ainda me lembro da nossa primeira conversa sobre couves, logo aí verifiquei que serias parte da minha vida para sempre, pois divides comigo o mesmo grau de insanidade. Obrigada, pela paciência, pelas sobremesas que me consolavam a alma quando mais precisava, obrigada pelo sorriso, pelas palavras, mesmo quando sem sentido, enfim obrigada.

E como os últimos são os primeiros, não posso deixar de referir a minha família, os meus pais, que me educaram e contribuíram em grande parte para a pessoa que sou hoje em dia. Obrigada pai, Fernando Nunes, obrigada mãe, Amália Gomes, por todas as brincadeiras, pelos risos trocados, pelo amor incondicional, pelos abraços, pelas palavras, pelo carinho, por todos os momentos partilhados juntos.

Agradeço ao meu Pai, pela paciência, por todas as cócegas e brincadeiras trocadas ao longo dos anos, pelos pequenos gestos, pelos cartões, pelas flores, pelos sustos, pelas conversas, pelos momentos de desabafos, por estares ao meu lado, pelo amor e dedicação.

Obrigada mãe, por todos os ensinamentos, és sem dúvida o meu maior ídolo, uma Mulher de M grande. Agradeço por sempre acreditares em mim e nas minhas capacidades, mesmo quando eu própria duvidei; por acreditares em ti própria por nós todos. Não tenho mais palavras, és sem qualquer dúvida, a minha heroína na vida real.

Índice

1. Introdução	9
1.1. Fundamentação do trabalho	9
1.2. Objetivos e metodologia	9
1.3. Estrutura e conteúdo do trabalho	10
2. Estado da Arte.....	11
2.1. A Indústria mineira e a gestão dos resíduos.....	11
2.2. Métodos de deposição e riscos associados.....	14
2.3. A deposição em pasta.....	16
2.4. A drenagem ácida e sua contenção	19
2.5. As vantagens da deposição de rejeitados em pasta	21
2.6. A granulometria da pasta e a drenagem mineira ácida	22
2.7. O caso da Mina de Neves Corvo.....	25
3. Metodologia	29
3.1. Origem dos materiais estudados	30
3.2. Metodologia experimental	35
4. Resultados e Discussão	49
4.1. Determinação do pH	49
4.2. Determinação da densidade, humidade e porosidade	51
4.3. Distribuição granulométrica.....	51
4.4. Composição química.....	54
4.5. Determinação do potencial de geração de ácido	56
4.6. Ensaio de medição da consistência	56
4.7. Ensaio mecânicos de resistência à flexão e à compressão	58
4.8. Ensaio de lixiviação natural.....	60
5. Conclusões	71
5.1. Conclusões	71
5.2. Perspetivas futuras	72
Referências	73
Anexo A: Relatórios de análise das curvas granulométricas.....	77
Anexo B: Análise química dos materiais, misturas e resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural.....	85
Anexo C: Evolução temporal dos parâmetros medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 12h	91

Siglas

BCL - Barragem de Cerro do Lobo

CCD - *Counter Corrent Dewatering*

CICCOPN - Centro de Formação Profissional da Indústria da Construção de Obras Públicas

CIL - Tanques de Lixiviação

CC - Cinzas Compostas (67 % cinzas de Fundo + 33 % cinzas volantes)

CF - Cinzas de Fundo

CTS - Central Termoelétrica de Sines

CV - Cinzas Volantes

EIA - Estudo de Impacto Ambiental

GTK - *Geological Survey of Finland*

IRCL - Instalação de Resíduos do Cerro do Lobo

Lix - Lixiviação

M1- Mistura 1 (80 % resíduos de Kittilä + 20 % cinzas compostas)

M2 - Mistura 2 (90 % resíduos de Kittilä + 10 % cinzas compostas)

M3 - Mistura 3 (80 % resíduos de Kittilä + 20 % cinzas compostas)

M4 - Mistura 4 (90 % resíduos de Kittilä + 10 % cinzas compostas)

NAG - *Net Acid Generation*

RK - Resíduos de Kittilä

SAG - *Semi – Autogeneous Grinding*

Índice de Figuras

FIGURA 1: MINERAIS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL (MARTINS E CARVALHO, 2007).	13
FIGURA 2: ASPETO DE UMA PASTA (OSORIO, 2003).	16
FIGURA 3: ÂNGULO DE DEPOSIÇÃO DA PASTA (OSORIO, 2005).	17
FIGURA 4: ESPESSADOR DE ALTA DENSIDADE DE CONE PROFUNDO (FIÚZA, 2009).	18
FIGURA 5: ASPETO DA DEPOSIÇÃO EM PASTA INICIAL E 2 MESES APÓS A SUA DEPOSIÇÃO (OLIVEIRA, 2012).	26
FIGURA 6: RECOLHA DE AMOSTRAS PARA MONITORIZAÇÃO DA PASTA (OLIVEIRA, 2012).	27
FIGURA 7: DIAGRAMA DOS PROCEDIMENTOS E PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	29
FIGURA 8: DIAGRAMA DOS PROCEDIMENTOS E PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS.	30
FIGURA 9: LOCALIZAÇÃO DA MINA DE KITILÄ (DOUCET ET AL., 2010).	31
FIGURA 10: DIAGRAMA DE TRATAMENTO DA LAVARIA DA MINA DE KITILÄ (DOUCET ET AL., 2010).	32
FIGURA 11: LOCAIS DE DEPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS DA MINA DE KITILÄ (DOUCET ET AL., 2010).	33
FIGURA 12: ESQUEMA GERAL DA CENTRAL TERMOELÉTRICA DE SINES (EDP, 2013).	34
FIGURA 13: ASPETO MACROSCÓPICO DAS CINZAS DE FUNDO ORIGINAIS.	35
FIGURA 14: MOINHOS UTILIZADOS: A) DE ROLOS; B) DE ANÉIS.	35
FIGURA 15: MISTURADOR USADO NA HOMOGENEIZAÇÃO DAS DIFERENTES PASTAS PREPARADAS.	36
FIGURA 16: GRANULÓMETRO DE RAIOS LASER - <i>MASTERSIZER</i>	39
FIGURA 17: ANALISADOR QUÍMICO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X, <i>INNOV-X SYSTEM</i> (CIGAR, FEUP).	40
FIGURA 18: FILTRAÇÃO E MEDIÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICOS.	43
FIGURA 19: PROVETES PARA ENSAIOS MECÂNICOS.	45
FIGURA 20: BOLO E RECIPIENTE TRONCOCÓNICO.	47
FIGURA 21: COMPARAÇÃO DOS VALORES DE pH OBTIDOS EM SOLUÇÃO COM ÁGUA DESTILADA E COM CaCl_2 (MATERIAIS).	49
FIGURA 22: COMPARAÇÃO DOS VALORES DE pH OBTIDOS EM SOLUÇÃO COM ÁGUA DESTILADA E COM CaCl_2 (MISTURAS PREPARADAS).	50
FIGURA 23: CUMULANTE DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS CINZAS DE FUNDO APÓS MOAGEM.	52
FIGURA 24: CUMULANTE DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS MATERIAIS.	52
FIGURA 25: CUMULANTE DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS MISTURAS PREPARADAS. .	53
FIGURA 26: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS ESTUDADOS.	54
FIGURA 27: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MISTURAS PREPARADAS.	55
FIGURA 28: DIFERENÇA DE ALTURAS ENTRE O RECIPIENTE TRONCOCÓNICO E OS BOLOS PRODUZIDOS.	57
FIGURA 29: VALORES MÉDIOS DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO E À COMPRESSÃO.	59
FIGURA 30: EVOLUÇÃO TEMPORAL DO pH NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO.	61

FIGURA 31: EVOLUÇÃO TEMPORAL DA SALINIDADE NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO.....	61
FIGURA 32: EVOLUÇÃO TEMPORAL DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO NATURAL.....	62
FIGURA 33: EVOLUÇÃO TEMPORAL DA TEMPERATURA NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO.	63
FIGURA 34: EVOLUÇÃO TEMPORAL DO OXIGÉNIO DISSOLVIDO NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO.	64
FIGURA 35: EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO.	65

Índice de Tabelas

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS DIFERENTES CINZAS (ORIGINAIS E ENRIQUECIDAS) E DOS RESÍDUOS SÓLIDOS RESULTANTES DA REAÇÃO ENTRE AS DIFERENTES CINZAS E OS DRENADOS MINEIROS ÁCIDOS (W/W %) (ÓXIDOS) (VADAPALLI ET AL., 2007)	24
TABELA 2: ANÁLISE QUÍMICA DA REAÇÃO DOS RESÍDUOS MINEIROS ÁCIDOS COM DIFERENTES CINZAS (ELEMENTOS) (VADAPALLI ET AL., 2007)	25
TABELA 3: CINZAS VOLANTES E ESCÓRIAS DE CARVÃO DEPOSITADAS EM ATERRO (EDP, 2013) (EDP, 2014)	34
TABELA 4: PERCENTAGEM DE SÓLIDOS ENSAIADA	36
TABELA 5: COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS PREPARADAS	37
TABELA 6: PROPORÇÃO DAS MISTURAS PREPARADAS	37
TABELA 7: CONCENTRAÇÃO DE NaOH NECESSÁRIA PARA TITULAÇÃO	41
TABELA 8: VALORES DE pH E TEMPERATURA DOS MATERIAIS ESTUDADOS	49
TABELA 9: VALORES DE pH E TEMPERATURA DAS MISTURAS PREPARADAS	50
TABELA 10: DENSIDADE, HUMIDADE E POROSIDADE DOS MATERIAIS E DAS MISTURAS	51
TABELA 11: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA PARA O D ₁₀ , D ₅₀ , E D ₉₀ (MATERIAIS)	53
TABELA 12: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA PARA O D ₁₀ , D ₅₀ E D ₉₀ (MISTURAS)	54
TABELA 13: COMPOSIÇÃO MAIORITÁRIA PRESENTE NAS CINZAS DE FUNDO	55
TABELA 14: VALORES DE pH OBTIDOS NO ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ÁCIDO (MATERIAIS ESTUDADOS)	56
TABELA 15: FORÇA DE RUTURA DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO E À COMPRESSÃO	58
TABELA 16: VALORES DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO E À COMPRESSÃO	58
TABELA 17: PARÂMETROS FÍSICOS MEDIDOS NA ÁGUA DESTILADA	60
TABELA 18: PARÂMETROS FÍSICOS MEDIDOS DURANTE OS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO NATURAL (DURAÇÃO DE 24 H)	67
TABELA 19: ANÁLISE QUÍMICA DOS MATERIAIS E RESPECTIVOS RESÍDUOS SÓLIDOS RESULTANTES DOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO NATURAL	68
TABELA 20: ANÁLISE QUÍMICA DAS MISTURAS E RESPECTIVOS RESÍDUOS SÓLIDOS RESULTANTES DOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO NATURAL	69
TABELA 21: ELEMENTOS PROVAVELMENTE LIXIVIADOS PARA A FASE LÍQUIDA	70

Anexos

Anexo A: Relatórios da análise das curvas granulométrica	77
Figura A1: Relatório da análise granulométrica dos Resíduos de Kittitã	77
Figura A2: Relatório da análise granulométrica das cinzas volantes	78
Figura A3: Relatório da análise granulométrica das cinzas de fundo	79
Figura A4: Relatório da análise granulométrica da mistura M1	80
Figura A5: Relatório da análise granulométrica da mistura M2	81
Figura A6: Relatório da análise granulométrica da mistura M3	81
Figura A7: Relatório da análise granulométrica da mistura M4	83
Figura A8: Distribuição granulométrica dos materiais	84
Figura A9: Distribuição granulométrica das misturas	84
Anexo B: Resultados da análise química	85
Tabela B1: Análise química dos materiais	85
Tabela B2: Análise química das misturas preparadas	86
Tabela B3: Análise química dos resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 12 h (materiais)	87
Tabela B4: Análise química dos resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 12 h (misturas)	88
Tabela B5: Análise química dos resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 24 h (materiais)	89
Tabela B6: Análise química dos resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 24 h (misturas)	90
Anexo C: Evolução temporal dos parâmetros medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 12h	91
Figura C1: Evolução temporal do pH nas soluções de lixiviação	91
Figura C2: Evolução temporal da salinidade nas soluções de lixiviação	91
Figura C3: Evolução temporal da temperatura nas soluções de lixiviação	92
Figura C4: Evolução temporal da condutividade elétrica nas soluções de lixiviação	92
Figura C5: Evolução temporal do oxigénio dissolvido nas soluções de lixiviação	93
Figura C6: Evolução temporal dos sólidos totais dissolvidos nas soluções de lixiviação.	93

1. Introdução

1.1. Fundamentação do trabalho

A indústria mineira, sendo uma indústria de processo, gera um volume elevado de subprodutos não utilizáveis, resíduos sólidos e/ou efluentes líquidos e gasosos cujo impacto ambiental não se esgota com a vida útil da mina. Por isso, cada vez mais é necessária uma melhoria do processo produtivo e integrado com a gestão dos resíduos resultantes da exploração mineira, de forma a reduzir os impactos ambientais durante e após a vida útil da mina.

Nos últimos anos têm surgido soluções técnicas alternativas à deposição tradicional de resíduos resultantes da exploração mineira, em particular, a deposição de rejeitados em pasta à superfície. Esta alternativa preferível à deposição convencional de rejeitados, sendo relativamente recente, está ainda em fase de investigação no que diz respeito quer às suas características quer ao seu comportamento e estabilidade a longo-prazo no ambiente. As propriedades químicas e mecânicas da pasta de rejeitados podem ser modificadas pela adição de materiais como o cimento e cinzas volantes, o que pode ser bastante útil para a estabilização da pasta além de prevenir a erosão, entre outras vantagens.

Por outro lado, as centrais termoelétricas a carvão assim como muitas das indústrias, também produzem subprodutos e resíduos não reutilizáveis. As cinzas resultantes da queima do carvão, e em particular as cinzas volantes, podem ter valor económico e serem vendidas para outras indústrias, como por exemplo, para a construção civil. No entanto, grande parte das cinzas produzidas, as cinzas de fundo, não apresentam qualquer valor económico, tendo como único destino a deposição em aterro.

Neste sentido, o tema da presente dissertação surgiu como um contributo para a pesquisa da co-deposição em pasta de rejeitados mineiros com a incorporação de outros resíduos, em particular, as cinzas de carvão das centrais termoelétricas, melhorando, por um lado, as características (químicas e mecânicas) da pasta, e por outro, evitando a ocupação de grandes áreas de solo pela deposição das cinzas em aterro com os respetivos custos inerentes.

1.2. Objetivos e metodologia

Esta dissertação tem como objetivo geral fazer o estudo do comportamento de resíduos mineiros, provenientes do tratamento de um minério de ouro, com a incorporação de cinzas resultantes da queima de carvão. Para atingir este objetivo definiram-se alguns objetivos específicos que consistiram na caracterização dos materiais estudados, nomeadamente:

- Resíduos da mina de ouro de Kittilä (Filândia);
- Cinzas de carvão: cinzas volantes que resultaram de trabalhos de investigação anteriores e cinzas de fundo da central termoelétrica de Sines;
- Misturas preparadas com resíduos de Kittilä e cinzas de carvão, em diferentes percentagens.

A caracterização destes materiais incluiu a análise da composição química, análise da distribuição granulométrica, determinação do pH em solução, determinação da humidade, densidade e porosidade. Para o estudo do comportamento destes materiais no ambiente foram realizados, no laboratório, ensaios de determinação do potencial de geração de ácido e ensaios de simulação de lixiviação natural *in-situ*, de duração de 12 e 24 h, com controlo dos parâmetros físicos ao fim de 1, 3, 12 e 24 h. Foram ainda realizados ensaios para a medição da consistência (*slump test*) e de resistência mecânica através dos ensaios de flexão e de compressão. Por fim, pretendeu-se comparar as propriedades e prever o comportamento no ambiente dos diferentes materiais estudados.

1.3. Estrutura e conteúdo do trabalho

Este trabalho encontra-se estruturado da seguinte forma:

- No capítulo 1 é feita uma apresentação da fundamentação, objetivos e estrutura do trabalho;
- No capítulo 2 faz-se uma revisão bibliográfica ou estado da arte, onde se descrevem alguns trabalhos publicados no âmbito do tema desta dissertação. Referem-se alguns métodos de deposição, as suas vantagens e desvantagens, e alguns estudos feitos sobre a influência da granulometria na técnica da deposição em pasta, da geração de drenados mineiros ácidos e os problemas associados;
- No capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados nesta dissertação, a sua origem, bem como todos os procedimentos dos ensaios efetuados para a determinação das suas propriedades e caracterização;
- No capítulo 4 são apresentados de forma comparativa, os resultados dos ensaios de caracterização, quer dos materiais (resíduos de Kittilä e cinzas de carvão) quer das misturas preparadas (misturas M1, M2, M3 e M4), sendo ainda descrito o comportamento dos materiais quanto à sua consistência e resistência mecânica à flexão e à compressão.
- Por último, no capítulo 5 referem-se as conclusões mais importantes resultantes do desenvolvimento deste trabalho e as perspetivas futuras para a sua continuidade.

2. Estado da Arte

2.1. A Indústria mineira e a gestão dos resíduos

A indústria mineira tem vindo cada vez mais a ganhar valorização económica. No entanto, também é uma indústria associada a impactos ambientais consideráveis sendo necessário criar cada vez mais técnicas que ajudem a preservar o meio ambiente envolvente e afetado por estas indústrias.

A extração mineral leva sempre à produção de resíduos ou subprodutos que resultam do tratamento de minérios. Estes resíduos são geralmente depositados em escomboreiras que podem contribuir para a degradação e contaminação do meio ambiente. Os resíduos que são depositados nestas escomboreiras podem sofrer processos de lixiviação natural originando a contaminação de solos e de águas superficiais e subterrâneas.

Existem vários impactos associados a esta indústria, são eles (Fiúza, 2009):

- Impacto atmosférico: principalmente produzido pela emissão de poeiras e gases, que provêm principalmente da combustão da maquinaria utilizada. São também provenientes das operações de perfuração, rebentamento, carga, transporte e do armazenamento de materiais e resíduos;
- Impacto por ruído ou vibrações: a sua origem está principalmente na utilização de explosivos. Nos rebentamentos são produzidos quer ruídos quer vibrações e ondas de choque e, com exceção do ruído, estes impactos podem ser minimizados mediante um bom projeto de rebentamento;
- Impacto sobre o solo: baseia-se na perda de solo natural que leva a alteração na morfologia que por sua vez pode ter como consequência a alteração dos fatores que estabilizam o meio levando por exemplo a movimentos de encosta, este impacto pode ser reduzido se a exploração for projetada de forma a recuperar e reinstalar a capa de solo com a posterior estabilização dos solos. Pode ocorrer ainda, em situações mais complicadas, a contaminação do solo por acidez ou por metais pesados, que impede o crescimento de vida vegetal no solo, levando à sua erosão;
- Impacto sobre as águas: verifica-se quer por contaminação química que leva a uma modificação da sua composição natural, quer por uma contaminação física por arrastamento de partículas finas. A contaminação química pode afetar quer águas superficiais, quer aquíferos, enquanto a contaminação física apenas se manifesta em águas superficiais;
- Impacto sobre a fauna e a flora: manifesta-se principalmente pela eliminação da cobertura vegetal, que por sua vez leva a alterações no habitat da fauna. A contaminação química dos solos pode impedir o crescimento da vegetação, o pó pode impedir a respiração das plantas e o ruído pode levar a que certos animais abandonem o seu habitat natural;
- Impacto paisagístico-visual: é determinado por três fatores essenciais, nomeadamente, a qualidade paisagística, a fragilidade e a influência visual. A qualidade verifica-se pelo valor intrínseco da paisagem do local, a fragilidade pode ser entendida como a

capacidade de resposta da paisagem para absorver a ação antrópica e a influência visual pode ser definida como o efeito que as novas alterações terão na paisagem envolvente;

- Impacto socioeconómico e cultural: manifesta-se pela alteração do modo de vida, pode ser de bastante importância principalmente em meios rurais, no aspeto económico é perceptível por um aumento do nível de vida, criação de postos de empregos, etc.

De uma forma geral, estes impactos são controlados por um enquadramento legislativo que é necessário cumprir. No entanto, a maior parte das legislações ambientais são de natureza genérica e não especificam a natureza ambiental única da indústria mineira. Assim, com o objetivo de harmonizar as exigências entre a legislação mineira e ambiental, um grande número de países desenvolveu regulamentos ambientais específicos para a indústria mineira onde se define quer os direitos quer as obrigações desta indústria. Desta forma, hoje em dia a legislação mineira, exige 4 etapas que se traduzem: i) no estudo do impacto ambiental; ii) no plano de gestão ambiental; iii) no programa de reabilitação e iv) no plano de encerramento (Fiúza, 2009).

Para um bom funcionamento da indústria e uma boa gestão dos resíduos deve ser cumprido o plano de Estudo do Impacto Ambiental (EIA), este deve fornecer uma informação detalhada da qualidade prevista, quantidade e potencial de impacto ambiental associada a todos os resíduos, devendo contemplar cenários que maximizem a deposição nas cortas e minimizem a deposição superficial de resíduos, sendo preferível optar pela utilização de áreas já afetadas do que utilizar áreas intactas. A informação discriminada no EIA deve incluir a caracterização de todos os resíduos não mineralizados, mineralizados e geradores de ácido, deve identificar todos os potenciais de contaminação, contemplar planos de monitorização de locais em risco e de outros de modo a evitar contaminações posteriores (Fiúza, 2009).

Hoje em dia a indústria mineira conta com o apoio de autoridades e agentes económicos que assumem a necessidade de exploração de recursos desde que observado o princípio genérico de que um “desenvolvimento industrial verdadeiramente sustentado tem de incluir uma componente ambiental”. Este já há vários anos tem vindo a ser implementado e especializado para a indústria extrativa, passando a ideia a ser direcionada para o facto de a sociedade precisar desta indústria e dos seus produtos. A indústria mineira é um dos principais veículos para produção de materiais úteis para a sociedade, logo tem de existir um equilíbrio entre o que a sociedade precisa, a economia envolvida e a preservação do ambiente (Figura 1) (Martins e Carvalho, 2007).

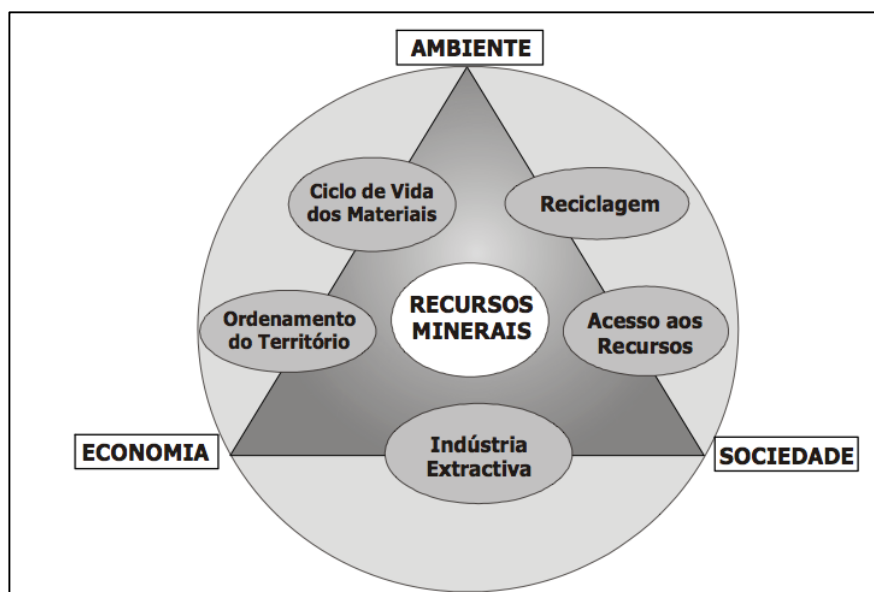


Figura 1: Minerais e desenvolvimento sustentável (Martins e Carvalho, 2007).

A boa gestão dos resíduos *in-situ* é essencial, devendo contemplar a previsão do comportamento destes no meio ambiente, existindo para isso alguns ensaios que permitem prever e antecipar o seu comportamento ao longo do tempo face à ação dos agentes erosivos. Destes ensaios, os mais importantes são (Fiúza, 2009):

- Análise química e mineralógica do material armazenado;
- Testes estáticos que permitem prever a capacidade de geração de ácido do material e do seu consumo, embora, estes testes não sejam de aplicação geral;
- Testes cinéticos que permitem uma previsão da evolução temporal da concentração dado que os lixiviados são analisados periodicamente (temperatura, concentração de oxigénio, velocidade de infiltração, humidade, etc.) permitindo deduzir a velocidade a que várias reações vão ocorrer;
- Estudos de campo que têm como objetivo avaliar os resultados dos modelos desenvolvidos com parâmetros obtidos laboratorialmente.

Se os resíduos forem constituídos por sulfuretos, o risco de contaminação é muito mais intenso, pois trata-se de minerais instáveis à superfície terrestre sendo capazes de formar produtos nefastos para o ambiente principalmente quando entram em contacto com a água. Durante o tratamento dos minérios, a lavaria produz estéreis, que se podem difundir no ambiente na forma de polpa (partículas sólidas, água e reagentes usados no tratamento), possuindo por isso um elevado potencial de risco, logo é necessário garantir uma boa estabilidade das barragens de estéreis, de maneira a garantir uma boa segurança a todos os níveis (Fiúza, 2009).

Existem diversos ensaios e técnicas para prevenir e controlar os problemas associados à deposição de resíduos, podendo destacar-se três medidas principais: i) a prevenção da geração de lixiviados ácidos; ii) o controlo da migração dos contaminantes e iii) a recolha e tratamento dos lixiviados produzidos. Estas técnicas permitem minimizar a velocidade de oxidação dos sulfuretos, principalmente por diminuição do transporte de oxigénio através do uso de barreiras que impedem a difusão do oxigénio.

Os métodos mais utilizados para prevenir contaminações são (Fiúza, 2009):

- i) Cobertura húmida ou armazenamento subaquático, que utiliza a água como uma barreira à difusão do oxigénio;
- ii) Cobertura seca, onde é usada uma cobertura de baixa permeabilidade com um teor de humidade elevado;
- iii) Cobertura consumidora de oxigénio, em que se adiciona uma elevada concentração de matéria orgânica à cobertura seca. A matéria orgânica ao degradar-se consome o oxigénio, reduzindo o seu transporte.
- iv) Mistura que adiciona outros resíduos contendo materiais tamponizadores, que ajudam a consumir o ácido gerado, mantendo o pH próximo de neutro;
- v) Adição de minerais tamponizadores, que vão aumentar a capacidade tamponizadora por consumo do ácido gerado;
- vi) Armazenamento seletivo, que consiste em selecionar os vários resíduos de acordo com a sua composição e propriedades, considerando separadamente a componente geradora de ácido;

Os agentes erosivos não podem ser prevenidos, sendo necessário controlar a migração dos lixiviados ácidos, minimizando o seu transporte e a sua dispersão. Este controlo pode ser feito através da recolha das soluções formadas, controlo do fluxo de água subterrânea, e prevenção ou minimização das infiltrações através de uma cobertura impermeável. As soluções recolhidas podem ser tratadas, por neutralização e remoção de metais pesados. No entanto, é um processo muito dispendioso.

Uma alternativa que apresenta vantagens significativas é a técnica de deposição a seco, nomeadamente no que diz respeito à segurança e aos custos envolvidos. Esta técnica requer que os resíduos sejam espessados antes da sua deposição. De entre as várias fases deste método, está a preparação de *pastefill*, que corresponde a uma pasta de enchimento (*backfill*). A produção de *pastefill* melhora alguns fatores, como a recuperação de água devido ao seu espessamento, e permite também diminuir os volumes dos resíduos, facilitando a posterior recuperação do solo.

2.2. Métodos de deposição e riscos associados

O modo de vida que se leva hoje em dia, os seus padrões e a sociedade atual levam a um uso contínuo de recursos minerais, que tendem, a aumentar, visto que estamos inseridos numa sociedade cada vez mais consumista, e também devido ao crescimento populacional. Face a isto, é preciso uma constante revitalização das fontes de matérias-primas, à medida que as conhecidas vão escasseando. Contudo, o quadro legislativo e a competição pelo uso do território têm vindo a diminuir a acessibilidade aos recursos, o que só pode ser ultrapassado com um bom conhecimento acerca do território a explorar e um bom desenvolvimento tecnológico para uma exploração sustentável (Martins e Carvalho, 2007).

Desde os finais dos anos 90, que a indústria extrativa tem tido uma conotação depressiva, não só pelas condições do mercado dos metais, mas também, pelo contexto legislativo europeu essencialmente direcionado para a preservação ambiental. Apesar de todos os avanços que esta indústria presenciou nos últimos anos, e apesar de não ser dos setores mais poluentes, é vista, pela opinião pública e classe política, com uma má imagem. No entanto, esta imagem é

frequentemente injustificada, confundindo-se muitas vezes o impacto ambiental, de forma genérica (no sentido de poluir algum recurso natural) com o impacto visual.

Hoje em dia, há uma exigência cada vez maior para uma deposição segura dos resíduos, com uma política integradora da exploração e aproveitamento dos recursos com a preservação ao máximo do meio ambiente, tentando evitar ou minimizando os danos ambientais desde o início da exploração.

A maior parte dos resíduos que provêm do tratamento de minérios encontram-se na forma de polpas, pelo que a sua deposição em barragens de estéreis, construídas normalmente por materiais da própria exploração, é uma das soluções mais económicas. Existem quatro tipos principais de alternativas: i) barragens construídas em vales (*Valey*); ii) barragens de circunvalação (*Ring-Dike*); iii) barragens autoconstruídas; iv) deposição em cortas. Cada um destes tipos de deposição tem as suas vantagens e inconvenientes, sendo obviamente necessário ajustar cada tipo de exploração ao melhor método.

Geralmente, os resíduos são desidratados (espessados a uma densidade de polpa igual ou superior a 60 % de sólidos) ou secos (com uma humidade inferior a 25 %) antes da deposição. No entanto, estas opções são bastante dispendiosas e exigem trabalhos adicionais, apesar de apresentarem vantagens significativas, uma vez que minimizam as infiltrações, os volumes ocupados e a regularização da superfície (Fiúza, 2009).

Os resíduos em forma de polpa também podem ser utilizados para o enchimento nas explorações subterrâneas, servindo como um estabilizador para as áreas já exploradas. Contudo, por razões de estabilidade, este material deve apresentar algumas características específicas, como elevada permeabilidade, reduzida compressibilidade e elevada percentagem de areias para permitir o escoamento rápido de água (Fiúza, 2009).

O enchimento a céu aberto também é utilizado, embora mais raramente. Os resíduos são depositados em cortas abandonadas ou em porções de cortas ativas.

Outra alternativa é a deposição subaquática num lago de profundidade elevada ou num oceano. Este método tem como vantagem o facto de impedir a oxidação dos sulfuretos, inibindo a geração de ácidos, sendo mais utilizado em áreas de elevada pluviosidade com terrenos inclinados. Os resíduos devem ter granulometria mais grosseira para que a sua sedimentação seja mais rápida.

A deposição em barragens é uma das técnicas mais utilizadas para o armazenamento de resíduos, e são nos dias de hoje, uma preocupação constante pela sua estabilidade e segurança geotécnica. O trabalho elaborado por Martin et al. (2002) evidencia que a rotura de uma barragem de estéreis pode implicar entre outros efeitos, a perda de vidas humanas, danos ambientais severos, impacto diretos nos custos de produção, a imagem negativa da empresa, responsabilidade legal e publicidade negativa para a indústria, o que de todo, não é uma situação de fácil gestão.

No trabalho de Van Deventer e Luckey (2002) são apresentados alguns acidentes geotécnicos que ocorreram em 2000 a nível mundial na exploração mineira e nas operações associadas. Estes autores verificaram que 76 % dos incidentes ambientais reportados têm como causa os acidentes geotécnicos das barragens de estéreis, 18 % têm origem em falhas na tubaria e 6 % são devidos a acidentes de transporte (Osorio, 2005).

Alguns estudos realizados por Sofrá e Boger (2002) indicam que os métodos mais convencionais para a deposição de resíduos mineiros são problemáticos, principalmente devido ao risco de contaminação do solo com as águas da barragem e à difícil recuperação do solo. Na década de 70 foram registadas cerca de 35 falhas de barragens no mundo inteiro, que resultou em pelo menos 471 mortes de seres humanos juntamente com um enorme dano ambiental (Osorio, 2005).

2.3. A deposição em pasta

Esta técnica de deposição em pasta (Figura 2) surgiu por volta de 1973, na mina de cobre e zinco *Kidd Creek*, localizada nas proximidades da cidade de Timmins, no Canadá, e tem vindo cada vez mais a ser desenvolvida e utilizada em todo o mundo. Não é, contudo, uma técnica que possa ser utilizada com todos os resíduos. Existem duas condições fundamentais para que se possa utilizar a deposição em pasta: tem de se garantir que pelo menos 15 % do espessado apresenta granulometria inferior a 20 μm , e que a percentagem de sólidos da polpa a depositar deve ser superior a 70 %. (Fiúza, 2009)



Figura 2: Aspeto de uma pasta (Osorio, 2003).

Uma das maiores diferenças entre este método e os métodos de deposição convencional é que os resíduos são espessados antes de serem depositados. A deposição em pasta não é projetada para reter água, contrariamente à maior parte dos outros armazenamentos.

Neste método, a pasta é depositada (Figura 3) no centro do local onde se fará a deposição para que possa existir uma deposição sucessiva, com um crescimento em altura. Uma das maiores vantagens deste método é que os diques de retenção podem ser de altura média e apenas têm de ser erguidos pontualmente, enquanto nos métodos tradicionais têm de ser erguidos constantemente (Osorio, 2005).

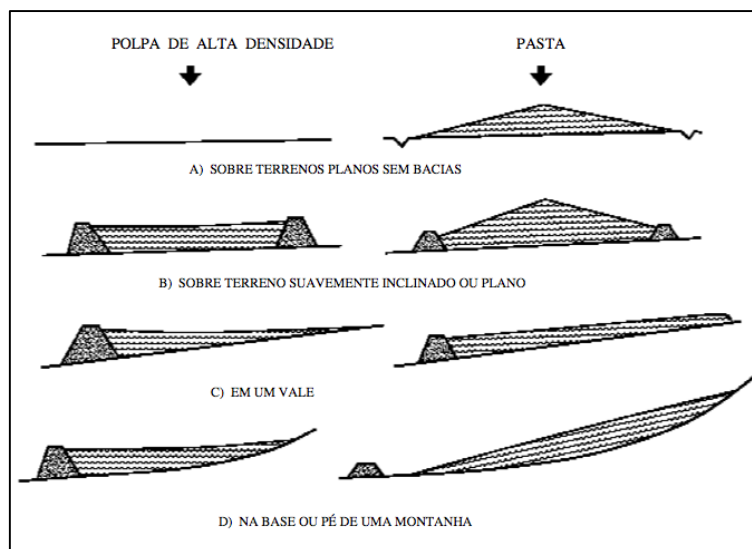


Figura 3: Ângulo de deposição da pasta (Osorio, 2005).

Apesar da pasta ter uma viscosidade elevada, pode ser transportada hidraulicamente em condutas a uma distância máxima de aproximadamente entre 2 a 3 km, com a utilização de bombas de diafragma.

Por vezes adiciona-se cimento Portland à pasta, o que vai aumentar a sua resistência mecânica criando uma mistura impermeabilizante. Esta mistura tem de ser testada quanto à sua durabilidade, fazendo-se, por norma, testes de carácter mecânico como por exemplo, ensaios de resistência à compressão.

De uma forma geral, é possível produzir dois tipos de pastas: pasta para enchimento de minas subterrâneas (*backfill*), sempre com cimento adicionado, e pasta para deposição de resíduos à superfície, sem adição de cimento.

Para preparar a pasta é necessário primeiramente reduzir a sua percentagem de água, para isso utiliza-se um espessador (Figura 4) especial de elevada altura (*deep tank*), seguido de uma operação de filtração.



Figura 4: Espessador de alta densidade de cone profundo (Fiúza, 2009).

De um modo geral, o processo de deposição em pasta segue as seguintes fases (Fiúza, 2009):

1. Deposição da pasta em células até uma determinada altura pré-estabelecida, onde permanecem por algum tempo;
2. Durante esse tempo, a pasta fica exposta às condições climáticas, sofrendo uma desidratação e uma fracturação;
3. O tempo durante o qual a pasta fica em desidratação tem de ser inferior ao tempo da geração de ácidos;
4. Antes que haja geração de ácido, procede-se a uma nova deposição, assim esta nova deposição vai preencher as falhas da primeira deposição de pasta, e cobri-la constituindo uma camada impermeável que impede a difusão do oxigénio e, portanto, evita o processo de geração de ácido;
5. Quando uma célula atinge a altura pré-definida, faz-se a sua selagem com uma cobertura impermeável seguida de solo fértil e revegetação;
6. É um processo que permite fazer a reabilitação do local, simultaneamente com a exploração, não a adiando para a fase de encerramento.

Como já foi referido anteriormente, na pasta podem ser incorporados aditivos tais como, cimento, escórias e cinzas de combustão (normalmente em percentagens variáveis entre 3 a 6 % em massa).

Esta técnica tem diversas vantagens, nomeadamente: i) impede a geração de lixiviados; ii) minimiza a infiltração de águas pluviais; iii) permite a obtenção de materiais com uma condutividade hidráulica muito baixa.

A pasta pode ser ainda utilizada em processos de co-deposição quer com escombros geradores de ácido, quer como material de encapsulação de outros resíduos. A co-deposição usa os espaços vazios entre os escombros mineiros para fazer a deposição de outros resíduos de fina granulometria, uma vez que, normalmente, o produto resultante do rebentamento apresenta uma granulometria extensa e com muitos vazios, a pasta pode ser usada no preenchimento destes vazios (Fiúza, 2009).

2.4. A drenagem ácida e sua contenção

A drenagem ácida é um dos maiores problemas que envolvem os resíduos da exploração mineira e resulta de diversas reações químicas, envolvendo: i) geração de ácido sulfúrico devido à oxidação de sulfuretos pela ação combinada de oxigênio e água (são reações autocatalíticas e a sua taxa pode ser acelerada pela atividade bacteriana); ii) consumo da acidez por minerais alcalinos e iii) precipitação de hidróxidos metálicos ou outros compostos complexos. Estas fontes de poluição perduram ativas por muitas décadas e até mesmo séculos após a sua produção. Este problema resulta principalmente da deposição incorreta dos resíduos, o que requer sempre mais conhecimentos de forma a encontrar soluções que minimizem os danos ambientais. Existe um conjunto de testes, estáticos e cinéticos que podem ser realizados com dois objetivos principais: por um lado verificar se um certo volume de resíduos gera ácido, e por outro lado, avaliar as características da drenagem (Machado, 2007).

De forma a prevenir a geração de ácido nos resíduos depositados no meio-ambiente, têm sido desenvolvidas algumas técnicas de deposição. As mais usadas são as chamadas “coberturas húmidas”, que consistem em cobrir as áreas de deposição dos resíduos com água. Já a “cobertura a seco” cobre a área com camadas de solo. Em ambos os casos, o principal objetivo é minimizar a entrada de oxigênio para o material depositado, de maneira a prevenir o contato entre o material e o oxigênio. No caso da cobertura seca também pode servir para evitar a entrada de água (Machado, 2007).

Ferguson e Erickson (1988) identificam os fatores primários, secundários e terciários que controlam a drenagem ácida.

Os fatores primários envolvem a produção de ácido, tais como as reações de oxidação. Os fatores secundários são as ações necessárias para controlar os produtos da reação de oxidação, tais como reações com outros minerais que consomem ácido. Fatores terciários referem-se aos aspetos físicos da unidade de gestão de resíduos que influenciam a reação de oxidação, a migração do ácido e do consumo (EPA, 1994). Os fatores primários de geração de ácido incluem minérios de sulfuretos, água, oxigênio, ferro férrico, bactérias para catalisar a reação de oxidação e calor gerado.

Alguns minerais de sulfuretos são mais facilmente oxidados como é o caso da pirite e, portanto, podem ter um impacto maior sobre a análise de previsão de ácido em comparação com outros sulfuretos metálicos. A presença de água e oxigênio são condições necessárias para gerar drenagem ácida, a água serve como um reagente e um meio para as bactérias no processo de oxidação. O oxigênio é necessário para conduzir a reação de oxidação e é particularmente importante para manter a oxidação catalisada. A oxidação de sulfuretos é significativamente reduzida quando a concentração de oxigênio nos espaços dos poros entre os resíduos é menor do que 1 ou 2 % (EPA, 1994).

Os fatores secundários atuam na neutralização do ácido gerados pela oxidação dos sulfuretos ou pela alteração das características do efluente, pela adição de íons metálicos mobilizados pelo ácido residual. A neutralização do ácido pela alcalinidade libertada quando o ácido reage com minerais carbonatados é uma forma importante de moderar a produção de ácido. Os minerais de neutralização mais comuns são a calcite e a dolomite.

Por último, os fatores terciários são os que afetam a drenagem de ácidos como as características físicas do material, tais como o tamanho das partículas e a permeabilidade que são importantes para o potencial de produção de ácido. O tamanho das partículas é uma preocupação fundamental, uma vez que afeta a área de superfície exposta ao fenômeno de oxidação. A área superficial é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Um material que possui granulometria mais grosseira, tem menor área de superfície, no entanto material com granulometria elevada, não deixa de ter capacidade de produzir ácido devido à circulação de ar no material grosseiro. Já o material de grão fino pode retardar a circulação de ar e água entre as partículas.

As relações entre o tamanho da partícula e a área de superfície desempenham um papel importante em métodos de prevenção para a geração de ácido. Cada um destes fatores influencia o potencial para a geração de ácido (EPA, 1994).

Há alguns parâmetros que devem ser tidos em consideração e são importantes, pois são indicadores da capacidade dos materiais para formar ácido sendo necessário a sua medição tais como (Machado, 2007):

- pH: é medido principalmente para controlar o produto da lixiviação dos resíduos depositados, estes modificam o pH natural dos cursos de água que normalmente está compreendido entre 4,5 e 8,5 para valores de pH mais baixos entre 2 e 3, devido à formação de ácido;
- Acidez: é a capacidade, do meio aquoso reagir com OH^- . As águas que resultam da lixiviação dos resíduos caracterizam-se por possuir acidez elevada e metais dissolvidos;
- Alcalinidade: é a capacidade para neutralizar H^+ . Todas as águas têm alguma alcalinidade, mas nas drenagens ácidas das minas toda a alcalinidade da água foi consumida;
- Ferro: sendo um dos principais metais responsáveis pela drenagem ácida, pode estar presente na forma de Fe^{2+} ou Fe^{3+} , este último provoca a dissolução de vários minerais.
- Alumínio: normalmente presente e em altas concentrações, acima de 0,5 mg/L, e associado a um pH baixo, pode ser pernicioso para o meio ambiente, afetando em particular peixes e macroinvertebrados. Os hidróxidos de alumínio precipitados são normalmente gelatinosos, tendo uma elevada área superficial com carga negativa, têm por isso uma grande capacidade de adsorver outros íons metálicos.
- Manganês: normalmente está associado ao dióxido de manganês, que é muito insolúvel em água contendo CO_2 , em situações redutoras este pode ser reduzido de Mn^{4+} para Mn^{2+} .
- Zinco: tem facilidade em formar compostos de baixa solubilidade, como hidróxidos, carbonatos e sulfuretos.
- Condutividade: é usado para monitorizar a qualidade da água pois pode ser correlacionado com a quantidade de sólidos dissolvidos, medindo a capacidade de uma solução aquosa para conduzir a corrente elétrica, estando esta relacionada com a presença, concentração e valência dos íons presentes na água. Quanto mais pura a água maior a sua resistência à corrente elétrica, a qual é refletida por um valor baixo de condutividade.

A drenagem mineira ácida é uma consequência da oxidação de minérios de sulfuretos que foram expostos ao ambiente, principalmente por atividades de mineração e fundição sendo altamente

ácida, onde o pH varia entre 2 a 4 contendo uma grande quantidade de metais pesados e sulfuretos.

Um método que tem vindo cada vez mais a ser usado na neutralização de ácido gerado na deposição de resíduos é o uso de cinzas resultantes da queima do carvão produzidas nas centrais termoelétricas. A utilização das cinzas como agente neutralizador é extremamente interessante pois têm um potencial de neutralização entre 20 e 40 %.

A queima do carvão origina dois tipos de cinzas: i) cinzas pesadas ou de fundo, que não são levadas pelos gases e permanecem no fundo dos queimadores, sendo depois removidas; ii) cinzas leves ou volantes, que são arrastadas pelo fluxo de gases e ficam retidas nos filtros das chaminés. A sua composição física e química depende do seu processo natural de formação (Dinis et al., 2011).

As cinzas volantes são produzidas em maior quantidade durante o processo de combustão e possuem uma granulometria que varia normalmente entre 0,01 e 100 μm . As cinzas de fundo possuem uma granulometria bastante variável, sendo difícil especificar uma gama de valores (Ferret, 2004).

Quer as cinzas volantes quer as cinzas de fundo, podem ter como destino final a deposição em aterro dependendo da sua composição química. Contudo, as cinzas de carvão podem ter outros fins tais como: i) serem utilizadas para a estabilização de resíduos tóxicos produzidos por outras indústrias; ii) servirem como aditivos na indústria de materiais e construção para materiais como pavimentos e estradas (Rohde et al., 2006).

As cinzas volantes são um subproduto extremamente alcalino podendo ter, também um risco ambiental. Apenas parte das cinzas volantes têm valor económico, sendo a restante parte depositada em aterro. A deposição em aterro das cinzas volantes causa vários problemas ambientais, além da ocupação do solo. Há uma pressão crescente sobre as centrais termoelétricas para que as cinzas de carvão possam ser reaproveitadas e assim minimizar os efeitos negativos sobre o ambiente. Neste sentido, a adição dos subprodutos da queima do carvão aos resíduos provenientes da indústria mineira, muitas vezes geradores de ácido, pode ser uma alternativa viável na neutralização destes resíduos (Vadapalli et al., 2007).

Existem alguns trabalhos publicados em que foram estudados os efeitos dos diferentes parâmetros, como a granulometria, percentagem de partículas finas ou grossas, capacidade dos resíduos gerarem ácidos e ensaios de resistência mecânica, no uso das cinzas de carvão para prevenir a geração de ácido. O processo consiste em incorporar as cinzas de carvão com os resíduos mineiros, formando uma pasta com elevada percentagem de sólidos, cuja deposição poderá ser vantajosa quer a nível ambiental quer a nível económico (Vadapalli et al., 2007).

2.5. As vantagens da deposição de rejeitados em pasta

A tecnologia da deposição em pasta evoluiu bastante nos últimos anos, e é um método eficaz com potencial para mudar radicalmente a forma como os resíduos mineiros são depositados no ambiente.

A produção de uma pasta consiste na desidratação parcial dos resíduos em que o material granular é previamente misturado com água de forma a preencher os interstícios entre as partículas para que se comporte como um fluido. Em geral, o material granular deve ter, pelo

menos, 15 % em peso de partículas inferiores a 20 μm , para reter uma quantidade de água suficiente e formar uma pasta (Yilmaz et al., 2004).

Os custos operacionais para a preparação e transporte da pasta podem ser mais elevados, quando comparados com os custos de outros métodos, mas quando comparados com a vida útil da mina e os seus custos totais concluímos que estes são equiparáveis à deposição convencional com benefícios ambientais significativos. O aumento da utilização da deposição em pasta e os estudos desenvolvidos nos últimos anos, permitem um maior conhecimento nesta área e ajudam a encontrar métodos de preparação e de transporte para diminuir os custos associados (Yilmaz et al., 2004).

A deposição de pasta na superfície e o *backfill*, são diferentes e têm um impacto significativo sobre o método de preparação e consequentemente, no seu custo. Atualmente, ainda não é possível fabricar consistentemente um *backfill*, sem a utilização de uma desidratação mecânica. A concentração de sólidos (em massa) faz variar as propriedades da pasta, por exemplo, os resíduos de alumínio podem exibir propriedades de pasta com cerca de 45 % de sólidos, já os resíduos de metais básicos, especialmente quando combinados com areia, podem apresentar uma percentagem de sólidos de 85 % em peso (Archibald, 1999).

A deposição em pasta tem diversas vantagens, nomeadamente (Jewell, 2003):

- Económicas e operacionais;
- Redução do risco de rutura;
- Redução do custo de compra de terrenos;
- Baixo custo de transportes;
- Drenagem dos reagentes na superfície;
- Redução do impacto ambiental;
- Depósitos de alta resistência que não liquefazem;
- Redução da utilização de energia;
- Diminuição dos custos em geral;
- Redução do risco de contaminação do solo e de água superficial;
- Estabelecimento mais rápido da vegetação, diminuído a geração e dispersão de poeiras.

2.6. A granulometria da pasta e a drenagem mineira ácida

A granulometria é um parâmetro importante, pois influencia quer a porosidade quer a resistência da pasta. De uma forma geral, a adição de cimento na preparação de pastas melhora as propriedades de bombeamento e de resistência, devido à presença de partículas muito finas responsáveis pela minimização da fricção entre as superfícies internas da tubaria durante o transporte da pasta (Osorio, 2005).

Todavia, segundo Jung e Biswas (2002) o excesso de quantidade de partículas finas também pode ter consequências, reduzindo a resistência da pasta. Assim, ainda que seja necessária uma determinada quantidade de finos para bombear a pasta através da tubaria, tem de existir um equilíbrio para que não haja perdas da resistência.

Estudos feitos por Vadapalli et al. (2007) mostram que a utilização de cinzas volantes tem um efeito eficaz na neutralização de drenados mineiros ácidos. A distribuição do tamanho das partículas das cinzas volantes é variável dependendo das condições da queima de carvão nas centrais termoelétricas. Esta variação na distribuição do tamanho pode influenciar a capacidade de neutralização dos drenados mineiros ácidos, assim como o comportamento dos resíduos

sólidos transportados hidraulicamente para aterro. A percentagem de partículas finas e grossas pode ainda influenciar o comportamento reológico dos resíduos sólidos (a reologia é o estudo do escoamento e da deformação da matéria). No estudo de Vadapalli et al. (2007), as cinzas volantes originais foram comparadas quanto à sua reologia e composição química com as amostras que foram preparadas pela a adição de partículas finas e grossas (em massa percentual). Neste estudo, foram preparadas três misturas, onde os resíduos mineiros reagiram com: i) as cinzas volantes originais (não alteradas); ii) com o dobro da quantidade da fração fina das cinzas volantes e iii) com o dobro da quantidade da fração grosseira. Foi observado que a reação de neutralização mais rápida (até pH neutro) corresponde à amostra com maior percentagem de partículas finas quando comparada com a amostra de cinzas volantes originais (38 % granulometria inferior a 25 μm , 42 % com granulometria entre 25 e 75 μm e 14 % com granulometria entre 75 e 150 μm) ou com cinzas compostas por partículas grosseiras. Também foi possível concluir que as cinzas volantes enriquecidas com partículas finas (cinzas volantes alteradas) são mais eficientes em remover os metais tóxicos dos drenados mineiros ácidos (Vadapalli et al., 2007).

Ainda neste estudo, o comportamento reológico dos resíduos sólidos resultantes das reações das cinzas volantes não alteradas (originais) e alteradas foi comparado. Este autor, Vadapalli et al. (2007), verificou que a amostra enriquecida com partículas finas apresenta uma maior lama viscosa, concluindo assim, que o tamanho das partículas tem um efeito significativo não só sobre a capacidade de neutralização, mas também sobre as propriedades de escoamento devido às características reológicas das cinzas volantes.

Outro resultado importante deste estudo diz respeito à variação da composição química da mistura quando se adicionam os diferentes tipos de cinzas. Na Tabela 1, podemos verificar que a maior parte dos óxidos diminui quando se trata do uso de cinzas com partículas finas, quando comparada com o uso de cinzas grosseiras. Neste estudo também se concluiu que a maior parte dos óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 , e CaO foram consumidos em pequenas quantidades durante as reações de neutralização. Segundo Vadapalli et al. (2007), a maior parte dos mecanismos que controlam a remoção da drenagem mineira ácida são a adsorção, a precipitação e a co-precipitação de íons metais.

Tabela 1: Composição química das diferentes cinzas (originais e enriquecidas) e dos resíduos sólidos resultantes da reação entre as diferentes cinzas e os drenados mineiros ácidos (w/w %) (óxidos) (Vadapalli et al., 2007)

Óxidos	CVO	RS-CVO-DAM	CVF	RS-CVF-DMA	CVG	RS-CVG-DMA
SiO₂	53,69	49,79	53,81	49,12	53,86	51,25
Al₂O₃	25,55	24,30	27,19	25,18	25,09	24,49
CaO	6,64	6,05	6,68	5,97	6,50	6,20
Cr₂O₃	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,04
Fe₂O₃	3,84	5,32	3,94	5,15	3,75	5,25
K₂O	0,59	0,56	0,61	0,55	0,60	0,56
MgO	2,6	2,20	2,67	2,42	2,56	2,27
MnO	0,05	0,11	0,05	0,13	0,06	0,11
NiO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
P₂O₅	0,30	0,27	0,36	0,33	0,28	0,28
TiO₂	1,61	1,47	1,74	1,55	1,58	1,51

CVO: cinzas volantes originais; **RS-CVO-DAM:** resíduos sólidos obtidos pela reação entre cinzas volantes originais e a drenagem de ácidos mineiros; **CVF:** cinzas volantes originais enriquecidas com partículas finas; **RS-CVF-DMA:** resíduos sólidos obtidos pela reação entre as cinzas volantes enriquecidas com partículas finas e a drenagem de ácidos mineiros; **CVG:** cinzas volantes enriquecidas com partículas grosseiras; **RS-CVG-DMA:** resíduos sólidos obtidos pela reação entre cinzas volantes enriquecidas com partículas grosseiras e a drenagem de ácidos mineiros.

No que diz respeito aos elementos (Tabela 2), verifica-se que a eficiência das cinzas volantes é bastante elevada para a remoção de elementos tóxicos da drenagem mineira ácida. Contudo, a reação mais eficiente na remoção desses elementos e na diminuição da concentração de sulfuretos foi aquela reação que envolveu as cinzas volantes (enriquecidas em partículas finas) e a drenagem de ácidos mineiros, como se pode observar pela Tabela 2, em que elementos como o Ni, Mn, Fe e Co, foram removidos de forma eficiente quando foram utilizadas cinzas volantes enriquecidas com partículas finas.

Nas cinzas volantes com granulometria mais grosseira, a remoção destes elementos foi significativamente mais baixa. A justificação para esta diferença pode ser dada pelo facto dos diferentes tipos de cinzas volantes com granulometria mais grosseira apresentarem uma menor área de superfície reativa (Vadapalli et al., 2007).

Tabela 2: Análise química da reação dos resíduos mineiros ácidos com diferentes cinzas (elementos) (Vadapalli et al., 2007)

Elemento	Água - CVO	Água - CVF	Água - CVG	DMA
Zn	0,01	0,00	0,01	2,10
Pb	<0,01	<0,01	<0,01	0,21
Ni	0,17	0,00	0,06	0,37
Mn	127,85	14,83	98,74	238,79
Fe	0,59	0,09	0,13	6540,29
Co	0,32	0,01	0,11	0,64
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,01	0,01	0,01	0,01
Ag	0,00	0,01	0,01	0,01
Al	0,10	0,69	0,03	693,93
SO₄⁻	5158	4401	5244	16452

Água - CVO: Água recuperada da reação de neutralização de cinzas volantes originais; **Água - CVF:** Água recuperada da reação de neutralização de cinzas volantes enriquecidas com partículas finas; **Água - CVG:** Água recuperada da reação de neutralização de cinzas volantes enriquecidas com partículas grosseiras; **DMA** - Drenagem mineira ácida.

Comparando as cinzas volantes originais e as cinzas volantes enriquecidas com partículas grosseiras, estas últimas apresentaram maior eficiência na remoção de elementos ácidos, provavelmente devido ao tempo de reação entre as cinzas e a drenagem mineira ácida, que foi superior, o que permitiu, por sua vez, que as reações de absorção e de precipitação envolvidas ocorressem (Vadapalli et al., 2007).

2.7. O caso da Mina de Neves Corvo

Neves Corvo é uma mina de cobre-zinco localizada no sul de Portugal. É explorada desde 1988 pela Somincor (Sociedade Mineira de Neves-Corvo), atualmente uma subsidiária integral da *Lundin Minnig Corporation* do Canadá (Lopes, 2013).

Os rejeitados do tratamento destes sulfuretos polimetálicos têm um grande potencial de geração de ácido e até 2010 foram colocados subaquaticamente na Barragem de Cerro do Lobo (BCL), uma grande área de deposição de resíduos (190 hectares) (Lopes, 2013).

Em 2001 a previsão da capacidade de deposição subaquática levou à conclusão de que esta solução seria limitada a curto-prazo, sendo necessário considerar um local alternativo de deposição ou optar por outro método de deposição. No final de 2010 e após 9 anos de estudos e análises de alternativas, a Somincor optou pela deposição em pasta sobre o depósito de lama subaquática existente (Lopes, 2013).

Os resíduos produzidos nas lavarias do cobre e do zinco são ricos em sulfuretos, compreendendo 40 a 50 % de pirite (FeS₂), em massa. O potencial para gerar drenados mineiros ácidos é muito elevado.

A opção do novo método de deposição em pasta teve em consideração três aspetos importantes: i) possibilidade de produzir pasta de rejeitados usando para o efeito um espessador de cone profundo, antes da sua deposição na barragem de estéreis do Cerro do Lobo (Instalação de Resíduos do Cerro do Lobo - IRCL); ii) possibilidade de criar áreas mais pequenas de deposição através da construção de bermas/diques com escombros da mina de modo a minimizar o tempo de exposição aos agentes atmosféricos; iii) possibilidade de armazenar o escombros entretanto depositado à superfície, dado o carácter temporário das escombrelas (Figura 5) (Oliveira, 2012).

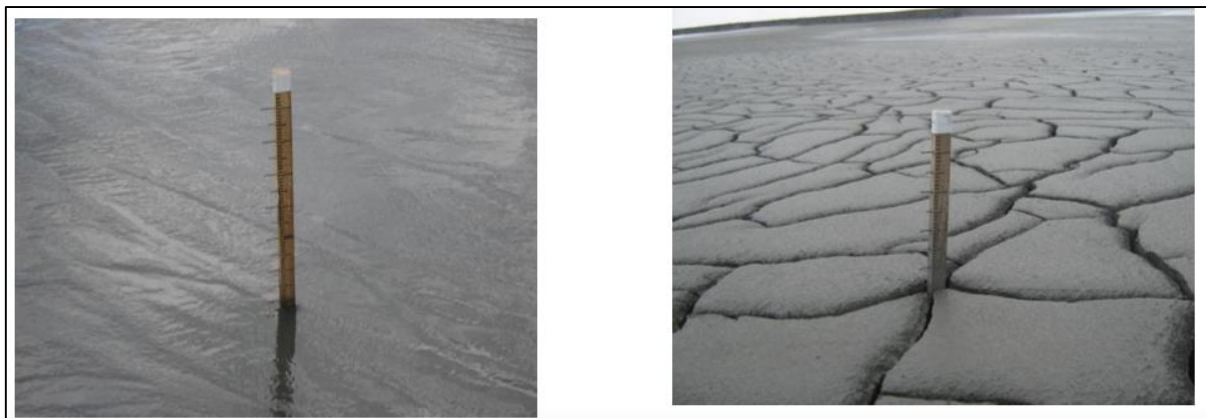


Figura 5: Aspeto da deposição em pasta inicial e 2 meses após a sua deposição (Oliveira, 2012).

Depois da realização de ensaios em laboratório e em campo foi construída uma sequência de células na albufeira da IRCL. Esta construção teve várias vantagens: i) permitiu a redução de áreas de exposição; ii) o encerramento progressivo da IRCL; iii) o encerramento imediato de cada célula de deposição com uma cobertura, que incluiu uma camada de escombros que permite manter os níveis de saturação elevados da pasta; iv) minimização dos impactos ambientais, pois reduz a oxidação dos sulfuretos e a geração de lixiviados; v) permite ainda o encerramento progressivo da albufeira IRCL durante a fase de operação da empresa e vi) aumentou a capacidade para a deposição dos resíduos (Oliveira, 2012).

O projeto elaborado pela Somincor foi pioneiro na Europa na produção de uma pasta de rejeitados com elevado teor em sulfuretos para deposição a céu aberto, numa região com clima semiárido e numa área sem impermeabilização. Também é um dos primeiros projetos a construir células de deposição, para co-deposição de rejeitados e escombros, o que permitirá um enchimento e encerramento progressivo da IRCL e um encerramento das escombrelas.

No caso da Somincor, a deposição de pasta de rejeitados compreendeu: i) a divisão da albufeira IRCL em 15 células; ii) a construção de diques com escombros sobre rejeitados subaquáticos e iii) a cobertura das células de enchimento.

É feita monitorização constante dos depósitos com recolha de amostras de pasta para ensaios laboratoriais quanto ao índice de vazios, análise granulométrica e densidade (Figura 6). Realizam ainda ensaios de resistência ao corte e colocação de piezómetros para controlo do nível.

A análise do pH, condutividade e granulometria entre a pasta produzida e a polpa comprova que a pasta é um resíduo mais estável do que a polpa.

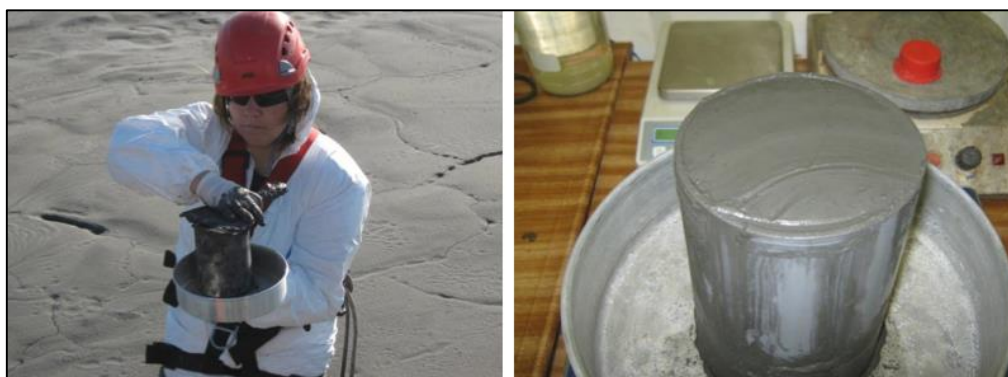


Figura 6: Recolha de amostras para monitorização da pasta (Oliveira, 2012).

3. Metodologia

Neste capítulo, descreve-se a origem dos materiais utilizados ao longo desta dissertação: resíduos de Kittilä (RK), cinzas volantes (CV) e cinzas de fundo (CF). Descreve-se também a quantidade de cada um destes materiais utilizados para a produção das diferentes misturas estudadas.

São ainda incluídos todos os procedimentos dos ensaios realizados para a caracterização dos materiais e das misturas preparadas, tais como a determinação do pH, análise granulométrica, análise da composição química, ensaios de lixiviação natural, determinação da densidade, humidade e porosidade, ensaios de resistência mecânica e de consistência, que serão pormenorizados mais adiante. Na Figura 7 e na Figura 8, encontram-se representados os diagramas que descrevem de forma simplificada os trabalhos realizados no âmbito desta dissertação.

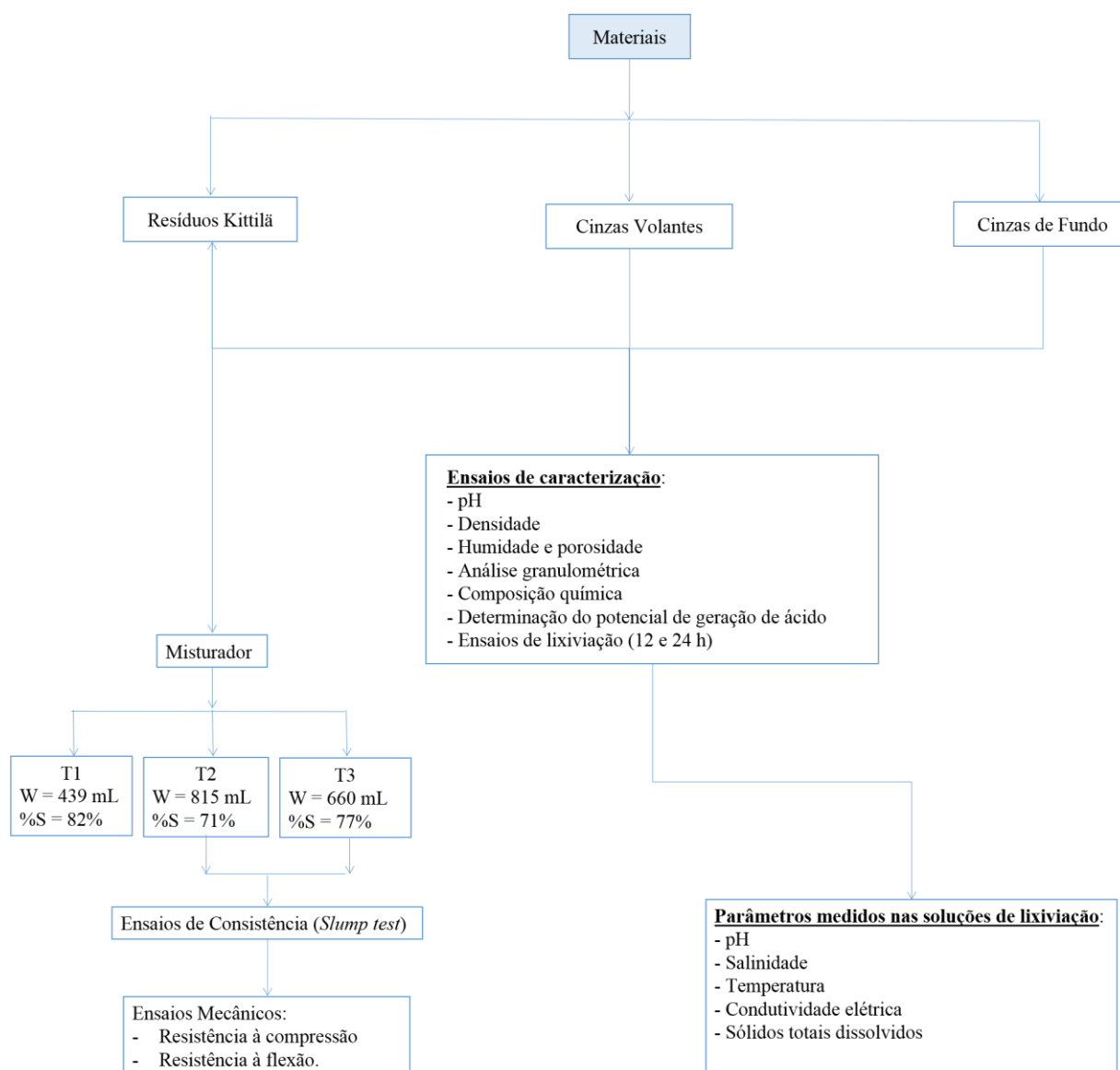


Figura 7: Diagrama dos procedimentos e parâmetros de caracterização dos materiais

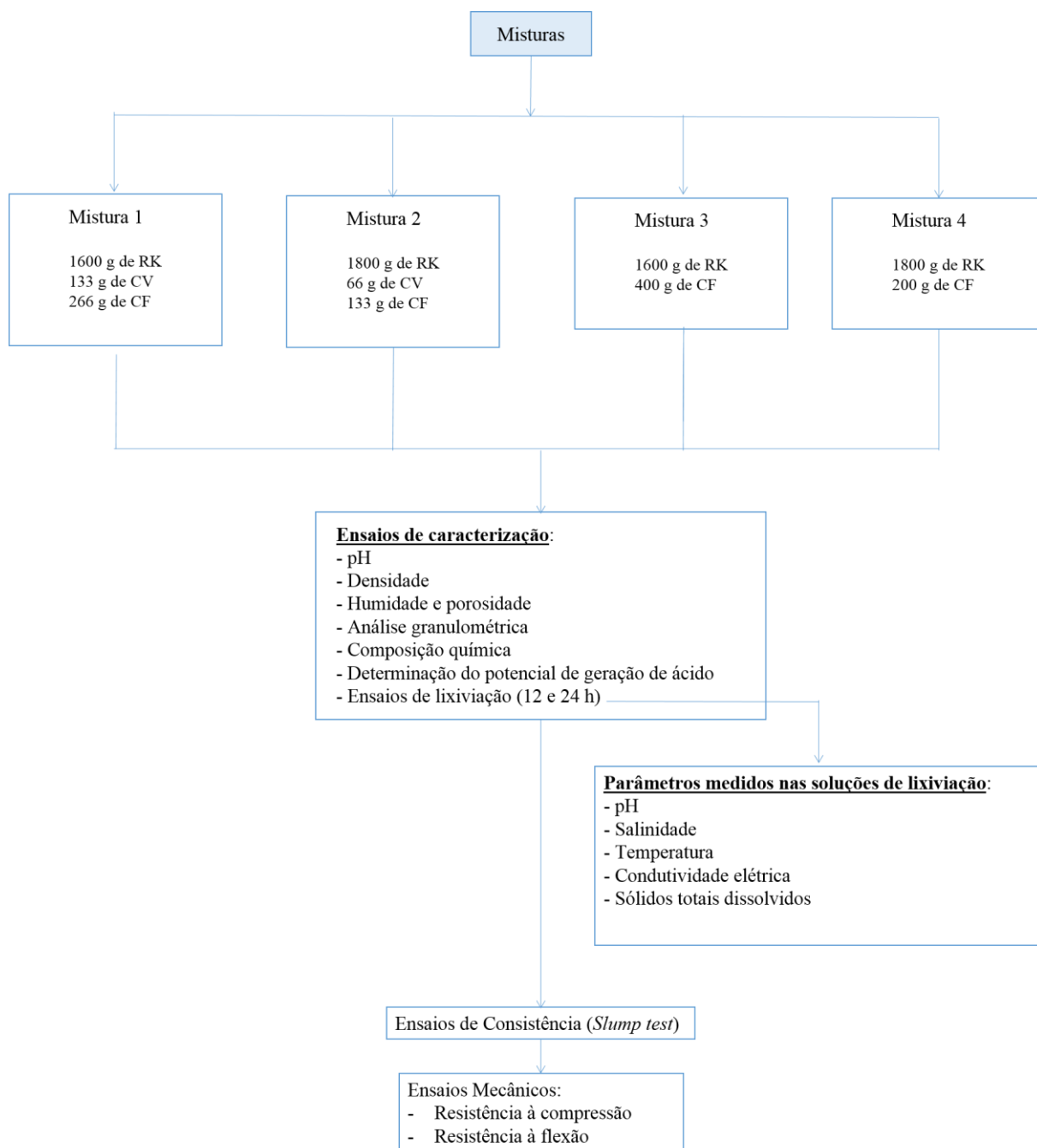


Figura 8: Diagrama dos procedimentos e parâmetros de caracterização das misturas.

3.1. Origem dos materiais estudados

3.1.1 Resíduos de Kittilä

Os resíduos do tratamento de um minério de ouro (Resíduos de Kittilä, RK) usados neste trabalho provêm da mina de Kittilä que está localizada aproximadamente a 50 km a nordeste da cidade de Kittilä, no norte da Finlândia (Figura 9). A região de Kittilä, pertence à unidade geológica Fino-Escânia. Esta província geológica consiste em rochas metassedimentares, rochas metavulcânicas e várias gerações de intrusões formadas na era do Proterozóico.



Figura 9: Localização da mina de Kittilä (Doucet et al., 2010).

Em 1986/1987, o *Geological Survey* da Finlândia (GTK) efetuou trabalhos de prospeção, na área de Kittilä, tendo sido descobertas anomalias geoquímicas cujos testes de sondagens confirmaram a existência de mineralização de ouro na rocha.

A empresa *Agnico-Eagle Mines Limited* anunciou a sua decisão de explorar a mina Kittilä, em 5 de junho de 2006. Em 31 de dezembro de 2009, Kittilä possuía reservas prováveis de 26 milhões de toneladas de minério com um teor em ouro de 4,8 g/t de minério (o que representa aproximadamente 130 toneladas de ouro).

O método de desmonte usado nesta mina é o paredes longas, tendo sido este o método escolhido para extrair minério do subsolo em Kittilä, devido à forma, espessura, orientação do maciço rochoso e qualidade da jazida.

O diagrama de tratamento de minérios da lavaria desta mina é bastante complexo com diferentes estágios de flutuação e lixiviação. O minério passa primeiro por um estágio de redução de calibre num triturador de superfície seguindo para um moinho semi-autógeno (SAG) que opera em circuito fechado com classificação através de um ciclone. O *overflow* do ciclone segue para o circuito de flutuação do carbono e o *underflow* é enviado de volta para o circuito de moagem. A flutuação é dividida em duas fases, a primeira diz respeito à flutuação do carbono e a segunda refere-se à flutuação dos sulfuretos.

Os resíduos provenientes da flutuação dos sulfuretos, sofrem uma neutralização, que consiste em quatro tanques agitados em série, sendo depois depositados. Existe ainda mais um local de

deposição de resíduos, onde são depositados os resíduos resultantes dos processos de lixiviação, como podemos observar na Figura 10 (Doucet et al., 2010).

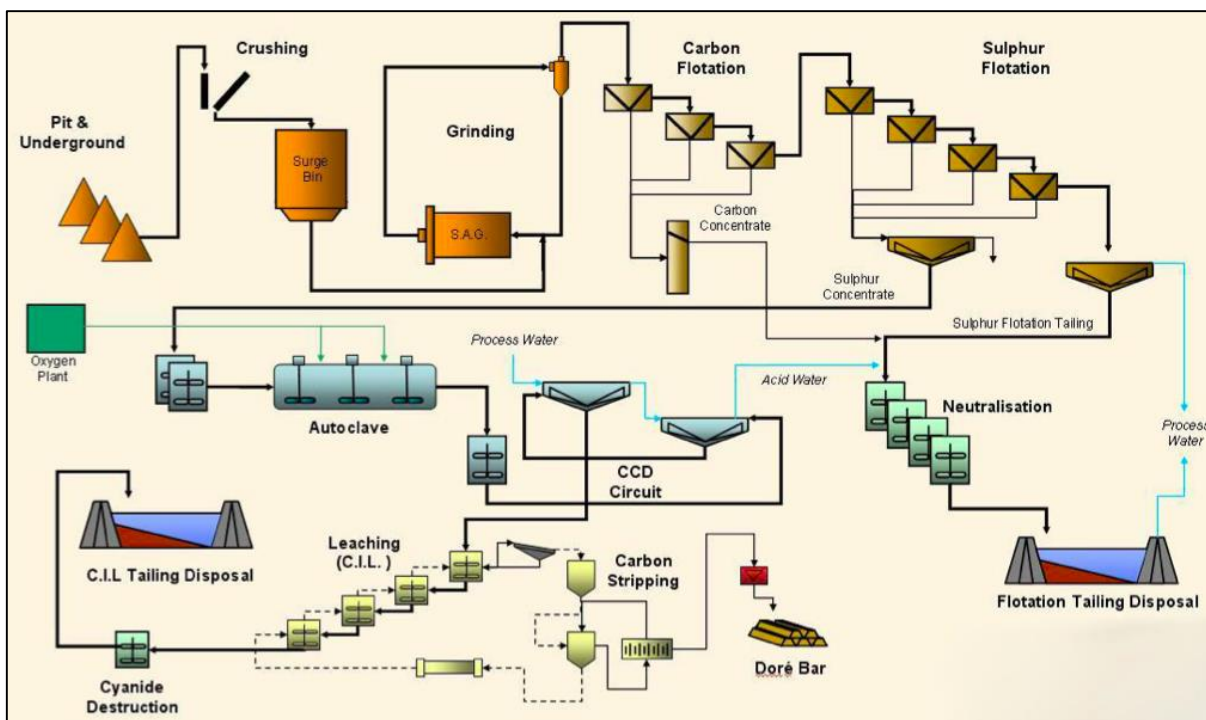


Figura 10: Diagrama de tratamento da lavaria da mina de Kittilä (Doucet et al., 2010).

A mina de Kittilä possui aproximadamente 42 milhões de toneladas de resíduos de rocha que são armazenados numa pilha ocupando uma área de cerca de 94 hectares.

A área ocupada pelos rejeitados que consistem nos resíduos provenientes dos processos de lixiviação e neutralizados é de cerca de 82,3 hectares e contém cerca de 15 milhões de toneladas de resíduos, que são depositados conforme se pode verificar na Figura 11 (*tailing management facility*).

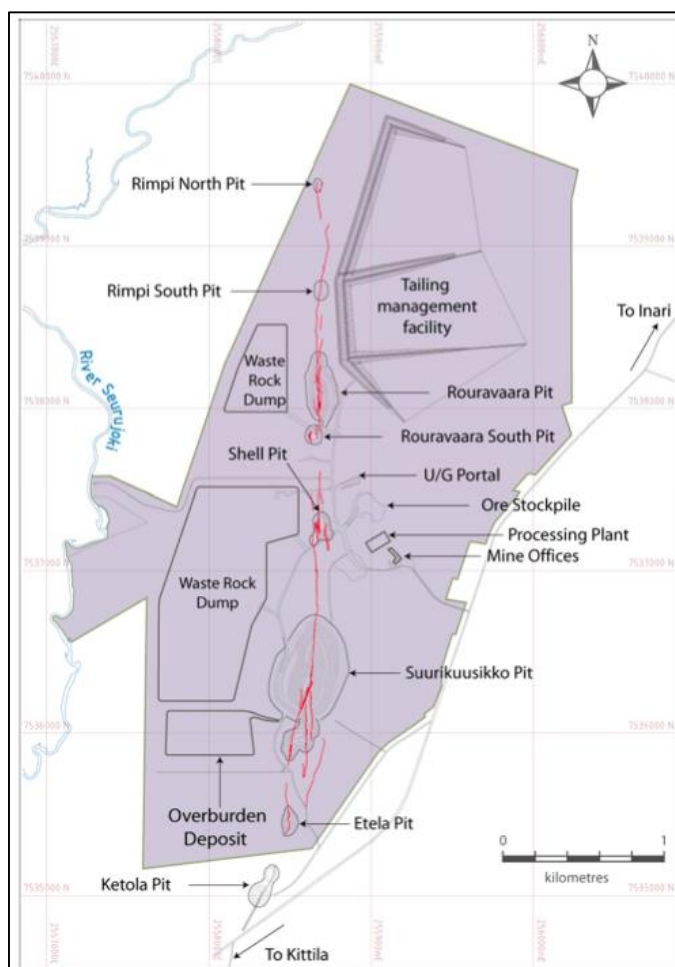


Figura 11: Locais de deposição dos resíduos da mina de Kittilä (Doucet et al., 2010).

3.1.2 Cinzas de carvão

No presente trabalho foram utilizados dois tipos das cinzas de carvão: as cinzas volantes (CV), resultantes de trabalhos de investigação anteriores e as cinzas de fundo (CF), estas últimas cedidas pela central termoelétrica de Sines. As CV normalmente têm valor comercial e são utilizadas por outras indústrias. As CF não têm valor comercial sendo o seu destino a deposição em aterro.

Existem diversos estudos sobre as cinzas volantes, relativamente ao seu comportamento reológico e mecânico, aos efeitos da variação da sua granulometria, à sua utilização para a neutralização dos drenados mineiros ácidos, entre outros (Adriano et al., 1980). No entanto, pouco ou quase nada é referido sobre as CF.

Com este trabalho, tentou-se estudar a possibilidade de incorporação das CF nos resíduos do tratamento de minérios, como forma de neutralizar os drenados mineiros ácidos, uma vez que o único destino das CF é a deposição em aterro (Figura 12). Há assim, todo o interesse em estudar o comportamento das CF para a neutralização de ácidos mineiros e para a estabilização dos seus resíduos de forma a que este material seja reaproveitado para outros fins que não a sua deposição em aterro. Apesar das CV normalmente apresentarem características que lhes confere qualidade suficiente para serem reutilizadas por outras indústrias, estudou-se também o seu

comportamento, neste âmbito, como ponto de referência já que na bibliografia consultada são mencionados diversos estudos com a utilização das CV (Andrade, 2001).

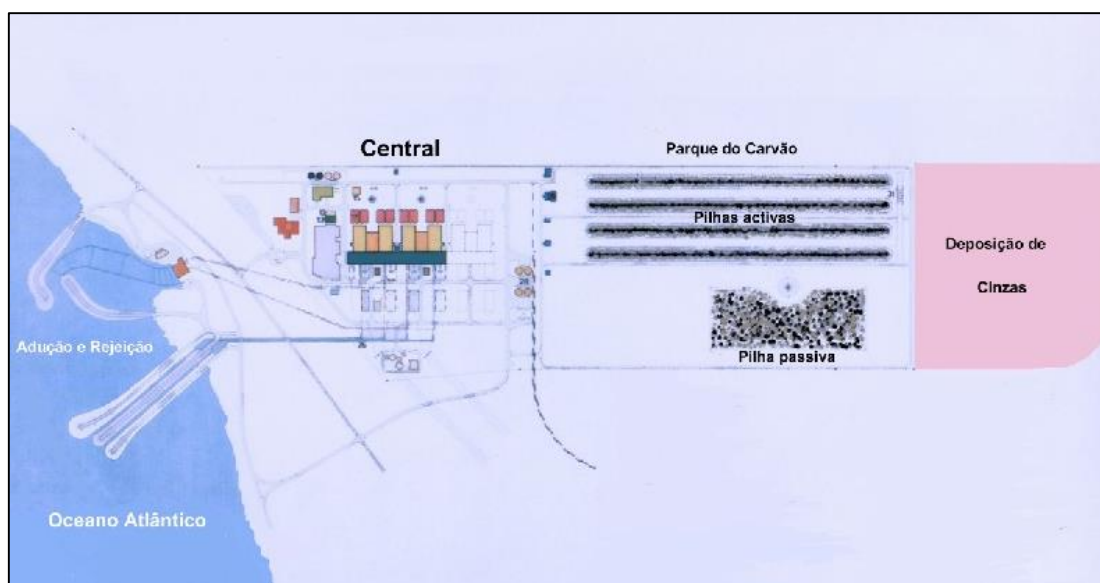


Figura 12: Esquema geral da central termoelétrica de Sines (EDP, 2013).

A central termoelétrica de Sines situa-se a sudoeste do território português encontrando-se em funcionamento desde 1986 e está dividida em quatro grandes grupos, de aproximadamente 314 MW cada, com um consumo unitário de 116 t/h, o que quando está numa fase em plena atividade atinge um consumo diário de 11 000 toneladas de carvão (Barbosa, 2015).

Devido à produção das cinzas de carvão, a central tem nas suas imediações um aterro, com condições específicas e devidamente estruturado para a deposição deste tipo de resíduos (Carmo, 2007). No entanto, nem todas as cinzas produzidas pela central têm este fim, as cinzas volantes, por exemplo, são comercializadas para a indústria do cimento e do betão. Nos anos 2011, 2012, 2013 e 2014 a quantidade de CV vendidas pela central termoelétrica foi de 194 541 t, 189 870 t, 216 619 t e 198 074 t, respetivamente (Tabela 3). (EDP, 2013) (EDP, 2014).

Tabela 3: Cinzas volantes e escórias de carvão depositadas em aterro (EDP, 2013) (EDP, 2014)

Material	Cinzas Volantes (t)				Escórias de Carvão (t)			
Ano	2011	2012	2013	2014	2011	2012	2013	2014
Quantidade	39 768	12 1039	34 884	15 616	26 378	30 124	36 058	38 184

Anualmente são vendidas cerca de 200 000 toneladas de CV para outras indústrias, enquanto em média, cerca de 35 000 são depositadas em aterro. As exceções que ocorreram em 2012 e 2014 deveram-se a uma quebra na produção de energia elétrica, por isso, quer a quantidade de cinzas vendidas quer a quantidade enviada para aterro apresentam valores mais baixos comparativamente a 2011 e 2013 (EDP, 2013).

3.2. Metodologia experimental

3.2.1 Misturas preparadas

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram preparadas diferentes misturas com a variação da quantidade de CV e de CF a incorporar nos RK. As CF fornecidas apresentavam uma granulometria bastante grosseira, pelo que foi necessário moer o material de forma a obter uma composição granulométrica mais próxima da das CV (Figura 13).



Figura 13: Aspeto macroscópico das cinzas de fundo originais.

As CF foram moídas para serem adicionadas às CV e posteriormente incorporadas nos RK com o objetivo de preparar as misturas a ensaiar e a estudar. Separou-se então a fração superior a 0,425 mm e procedeu-se à sua moagem num moinho de rolos para fragmentar o material de granulometria mais grosseira e, de seguida, foi utilizado um moinho de anéis (Figura 14), para produzir as CF moídas que foram usadas ao longo deste trabalho (tendo em conta que pelo menos 15 % do espessado deve ter granulometria inferior a 20 μm). Foi ainda feita uma análise granulométrica das CF moídas cuja curva granulométrica é apresentada na secção dos resultados, bem como das misturas preparadas, destacando-se nestas os diâmetros efetivos mais importantes (D_{10} , D_{50} e D_{90}) bem como a percentagem de material com granulometria inferior a 20 μm .

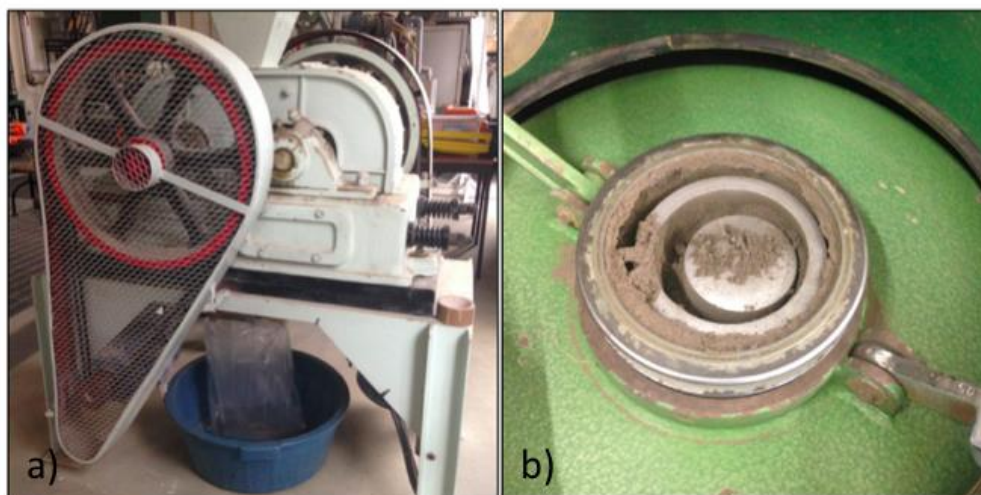


Figura 14: Moinhos utilizados: a) de rolos; b) de anéis.

Foram realizados três testes prévios apenas com os RK de forma a testar a sua consistência (através do *slump test*), fazendo variar a percentagem de sólidos (Tabela 4). Usou-se um misturador (Figura 15) com agitação a uma velocidade moderada durante 15 minutos para formar uma pasta.

Tabela 4: Percentagem de sólidos ensaiada

RK	T1	T2	T3
Massa (g)	2000	2000	2000
Água (mL)	439	815	660
Sólidos (%)	82	71	77



Figura 15: Misturador usado na homogeneização das diferentes pastas preparadas.

As misturas obtidas nos testes T2 e T3 foram submetidas ao ensaio de medição da consistência ou teste de abaixamento (*slump test*), descrito em pormenor mais à frente nesta dissertação. Com as características do teste T1 não foi possível produzir uma pasta.

Depois destes 3 testes foram preparadas 4 misturas fazendo variar a composição de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5: Composição das misturas preparadas

Misturas preparadas	M1	M2	M3	M4
RK (g)	1600	1800	1600	1800
CV (g)	133	66	0	0
CF(g)	266	133	400	200

Para a preparação das misturas a estudar usou-se uma composição variável de RK com cinzas compostas ($CC = CF + CV$) e apenas com CF (Tabela 6):

Tabela 6: Proporção das misturas preparadas

Materiais	M1	M2	M3	M4
Resíduos de Kittilä (g)	1600	1800	1600	1800
Cinzas compostas (g)	400	200	-	-
Cinzas de fundo (g)	-	-	400	200
Volume água (mL)	660	660	660	660
Quantidade de sólidos (%)	77	77	77	77
Proporção dos materiais sólidos (%)	80 % RK	90 % RK	80 % RK	90 % RK
	20 % CC	10 % CC	20 % CF	10 % CF

3.2.1 Procedimentos laboratoriais

Neste subcapítulo, são apresentados os procedimentos laboratoriais utilizados para a realização dos ensaios experimentais desenvolvidos nesta dissertação.

3.2.2.1 Determinação do pH

A determinação do pH dos resíduos sólidos só é possível em solução, uma vez que o valor medido para o pH depende da solução que está em equilíbrio com o material a analisar. A determinação do pH em água foi considerada durante muito tempo como o método padrão. O pH em água indica a acidez ativa, pelo que os ácidos fracos contidos no solo não aparecem na determinação do pH em água. Para contornar este problema passou a usar-se uma solução de CaCl_2 para determinar o pH do solo.

Neste trabalho foi seguido um protocolo de determinação do pH em ambas as soluções e comparou-se os resultados. Para tal, foi necessário, na primeira fase adicionar água destilada aos resíduos sólidos. Na segunda fase adicionou-se CaCl_2 aos resíduos. A relação sólido/líquido usada foi de 1:1 com água destilada e 1:2 com CaCl_2 (o valor do pH não é afetado pela relação sólido/líquido com CaCl_2 , dentro de certa gama de razão S:L) (Lierop, 1981). As soluções foram agitadas seguidas de um período de repouso, antes da leitura do pH na suspensão sobrenadante da solução. O procedimento pormenorizado é descrito de seguida (Black, 1965).

Os materiais e equipamentos necessários à determinação do pH em solução foram os seguintes:

- Água destilada;
- Solução de CaCl_2 de 0,01 M;
- Amostra de material;
- Balança analítica;
- Gobelé de 50 mL;
- Agitador mecânico;
- Medidor de pH.

O procedimento laboratorial foi o seguinte:

- ✓ Pesaram-se duas amostras do material seco ao ar, uma de 20 g e outra de 10 g;
- ✓ Colocou-se a amostra de 20 g num gobelé de 50 mL;
- ✓ Adicionou-se 20 mL de água destilada;
- ✓ Colocou-se o gobelé no agitador, a uma velocidade moderada durante 20 minutos;
- ✓ Deixou-se repousar a solução durante 30 minutos;
- ✓ Mediu-se o pH e temperatura, introduzindo o eletrodo na solução clarificada da suspensão;
- ✓ Pegou-se na amostra de 10 g e transferiu-se para um gobelé de 50 mL;
- ✓ Adicionou-se 20 mL de CaCl_2 de 0,01 M;
- ✓ Colocou-se o gobelé no agitador a uma velocidade moderada, durante 20 minutos;
- ✓ Deixou-se a solução repousar por 30 minutos;
- ✓ Mediu-se o pH e temperatura, introduzindo o eletrodo na solução clarificada da suspensão.

3.2.2.2 Determinação da densidade, humidade e porosidade

A densidade, também conhecida por vezes como massa volúmica (ρ) pode ser definida como o quociente entre a massa (kg) e o volume de um corpo (m^3).

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Eq. 1

A humidade (H) relaciona a massa de água (A) contida na amostra, com a massa da amostra seca (S) sendo por norma expressa em percentagem. O método mais tradicional é a secagem em estufa, na qual a amostra é mantida a uma temperatura entre 105 °C a 110 °C, até que esta perca toda a água presente na sua constituição por evaporação. A humidade é então calculada pela expressão:

$$H = \frac{A}{S}$$

Eq. 2

A porosidade (n), é expressa em percentagem e é definida como sendo o quociente entre o volume de vazios (V_v) pelo volume total da amostra (V):

$$n = \frac{V_v}{V} = \frac{V_v}{V_v + V_s}$$

Eq. 3

Para a determinação da densidade, humidade e porosidade foi necessário:

- 150 g de amostra;
- Balança analítica;

- Proveta de 250 cm³;
- Vidro de relógio;
- Tubo de 50 cm;
- Estufa.

O procedimento laboratorial foi o seguinte:

- ✓ Pesou-se a proveta de 250 cm³;
- ✓ Deitou-se na proveta 150 g da amostra húmida, deixando-a cair através de um tudo com uma altura de cerca de 50 cm;
- ✓ Mediu-se o volume ocupado pela amostra (V);
- ✓ Determinou-se a massa da amostra húmida pesando a proveta com a amostra;
- ✓ Retirou-se a amostra da proveta, colocando-o num vidro de relógio;
- ✓ Levou-se a amostra à estufa regulada a uma temperatura de 106 °C;
- ✓ Deixou-se a amostra a secar cerca de 16 h;
- ✓ Transferiu-se a amostra para a mesma proveta e agitou-se a proveta em movimentos verticais e descendentes de maneira a compactar ligeiramente a amostra;
- ✓ Mediu-se o volume ocupado pela amostra (V_s);
- ✓ Determinou-se a massa da amostra seca, pesando a proveta com a amostra.

3.2.2.3 Análise da distribuição granulométrica

A composição granulométrica pode ser definida como sendo a distribuição em percentagem do peso total das partículas de acordo com as suas dimensões. O equipamento utilizado para a análise da distribuição granulométrica foi um granulómetro laser, *Mastersizer*, (Figura 16) através da técnica de difração de raios laser que mede o tamanho das partículas finas.

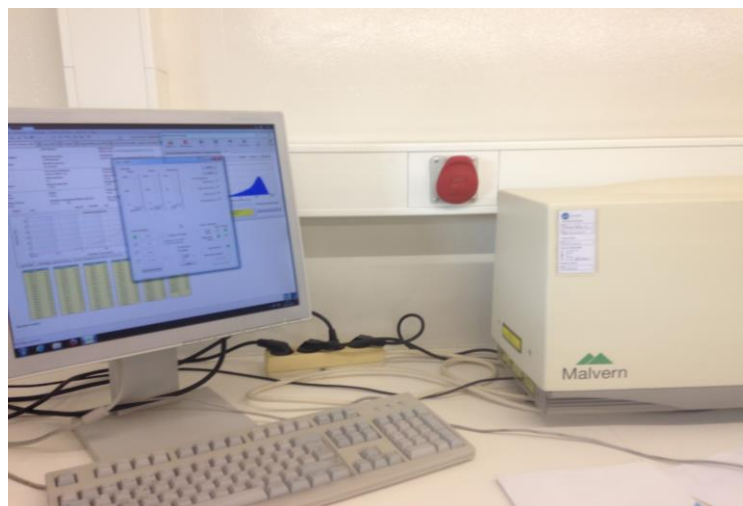


Figura 16: Granulómetro de raios laser - *Mastersizer*.

Materiais utilizados na análise da distribuição granulométrica:

- Granulómetro laser *Mastersizer*;
- Vidro de relógio;

- Água destilada;
- Espátula;
- Amostra de material a analisar.

O procedimento laboratorial foi o seguinte:

- ✓ Colocou-se uma pequena porção da amostra num vidro de relógio;
- ✓ Juntou-se um pouco de água destilada até fazer uma polpa;
- ✓ Seguidamente e depois de todo o aparelho estar programado a ser utilizado corretamente, colocou-se a polpa no *Mastersizer*;
- ✓ O equipamento faz cinco leituras obtendo-se como resultado final a média das cinco leituras.

3.2.2.4 Composição química

Para se efetuar a análise da composição química dos materiais foi utilizado um equipamento portátil de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (*Innov-X System*, Figura 17). Com este equipamento é possível identificar e obter a concentração de vários elementos presentes na amostra. O funcionamento do equipamento consiste em fazer incidir sobre a amostra uma fonte de radiação (Raios X) que excita os elementos e como estes emitem radiações específicas, que são posteriormente detetadas pelo equipamento, o que permite a sua identificação.



Figura 17: Analisador químico por fluorescência de raios-X, *Innov-X System* (CIGAR, FEUP).

3.2.2.5 Determinação do potencial de geração de ácido

Para determinar o potencial de geração de ácido, utiliza-se o peróxido de hidrogénio para acelerar a oxidação dos sulfuretos. O teste consiste em utilizar 2,5 g de material que vão ser oxidados pela adição de 125 mL de peróxido de hidrogénio a 15 %. A reação gera então o ácido que, por sua vez, reage com os minerais tamponizadores presentes na amostra. O pH da solução é determinado e a solução é titulada até pH 4,5. Obtém-se assim um valor para o balanço líquido de ácido. No entanto, este ensaio tem como principal inconveniente o fato de que se a extensão

da oxidação no meio ambiente for superior à do teste, este pode subestimar a produção de ácido, levando a que alguns resíduos produtores de ácido sejam classificados como não produtores (Fiúza et al., 2008).

Para este ensaio utilizaram-se os seguintes materiais e equipamentos:

- H_2O_2 a 15 %;
- 2,5 g de amostra;
- Gobelé de 200 mL;
- Vidro de relógio;
- *Hotte*;
- Placa de aquecimento;
- Medidor de pH.

Para determinar o potencial de geração de ácido dos materiais em estudo procedeu-se do seguinte modo (Miller et al., 1997):

- ✓ Adicionaram-se 125 mL de reagente H_2O_2 (15 %), à temperatura ambiente a 2,5 g de amostra num gobelé de 200 mL;
- ✓ Cobriu-se com um vidro de relógio e colocou-se na *hotte*;
- ✓ Verificou-se a reação da amostra em solução;
- ✓ Deixou-se a amostra numa placa de aquecimento até fervura leve e deixou-se até a efervescência parar ou por um período mínimo de duas horas, nunca deixando a amostra secar, e se necessário adicionar água destilada;
- ✓ Deixou-se a solução arrefecer até à temperatura ambiente e registou-se o pH;
- ✓ Limpou-se a amostra que aderiu às paredes do gobelé utilizando o esguicho com água destilada;
- ✓ Titulou-se até pH 4,5 com a solução de NaOH de concentração padronizada, baseada no pH anteriormente medido, de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7: Concentração de NaOH necessária para titulação

pH da Solução	Reagente	Concentração NaOH
>2	NaOH	0,10 M
<2	NaOH	0,50 M

A determinação do potencial de geração líquida de ácido (NAG) é feita através do cálculo da capacidade líquida de geração de ácido dada pela seguinte expressão:

$$NAG = 49 \times V \times \frac{M}{W} \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo:

- ✓ NAG: Capacidade líquida de geração de ácido (kg H_2SO_4 /t minério);
- ✓ V: Volume da base NaOH para a titulação, mL;
- ✓ M: Molaridade da base NaOH, mol/l;

- ✓ W: Massa da amostra, g;
- ✓ 49: Fator de conversão para kg H₂SO₄/t.

Mediante o valor obtido, a amostra pode ser classificada segundo o seguinte critério:

- ✓ NAG (kg H₂SO₄/t minério) compreendido entre 0 e 2 – material não gerador de ácido;
- ✓ NAG (kg H₂SO₄/t minério) compreendido entre 2 e 50 – material moderadamente gerador de ácido;
- ✓ NAG (kg H₂SO₄/t minério) superior a 50 – material com elevado potencial de geração de ácido.

3.2.2.6 Ensaios de lixiviação natural

Os ensaios de lixiviação natural são utilizados quando se pretende determinar o comportamento de uma substância face a fenómenos físico-químicos que ocorrem durante a sua percolação. Assim, este ensaio procura reproduzir em laboratório os fenómenos de diluição que ocorrem pela passagem de água através de um resíduo. O ensaio de lixiviação natural pode representar o fenómeno natural de lixiviação a longo-prazo. A lixiviabilidade é usualmente avaliada em função da concentração dos contaminantes obtidos no lixiviado. A concentração do contaminante é frequentemente utilizada como padrão para o teste de lixiviação. Na avaliação da lixiviabilidade do material, é feita uma comparação entre a concentração do contaminante no lixiviado e no resíduo. O ensaio de lixiviação natural depende da temperatura, do tipo de solução lixiviante, da relação resíduo/lixiviante, da superfície específica do resíduo e do grau de agitação utilizado no ensaio (Cauduro e Roberto, 2002).

Para este procedimento foram necessários os seguintes materiais e equipamentos:

- Balança analítica;
- Gobelé de 2000 mL;
- Medidor de pH;
- Medidor da condutividade elétrica;
- Medidor de oxigénio dissolvido;
- Medidor de salinidade;
- Medidor de sólidos totais dissolvidos;
- Membrana com 45 µm;
- Sistema de filtração;
- Estufa de secagem;
- Água destilada;
- Equipamento portátil de fluorescência raios-X (usado para fase sólida).

O procedimento utilizado para a realização deste ensaio foi o seguinte:

- ✓ Pesou-se 200 g de amostra;

- ✓ Mediram-se na água destilada os mesmos parâmetros físicos (pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos, oxigênio dissolvido, temperatura e condutividade elétrica) a serem registrados nos lixiviados produzidos durante o ensaio de lixiviação natural;
- ✓ Adicionou-se 2000 mL de água destilada no resíduo e colocou-se no agitador mecânico rotativo, a uma velocidade moderada;
- ✓ Parou-se a agitação ao fim de 1 h e deixou-se o resíduo sedimentar durante 15 minutos;
- ✓ Mediram-se os parâmetros físicos;
- ✓ Voltou-se a colocar a amostra no agitador;
- ✓ Parou-se a agitação ao fim de 3 h e deixou-se o resíduo sedimentar durante 15 minutos;
- ✓ Mediram-se os parâmetros físicos;
- ✓ Voltou-se a colocar a amostra no agitador;
- ✓ Parou-se a agitação ao fim de 12 h e deixou-se o resíduo sedimentar durante 15 minutos;
- ✓ Mediram-se os parâmetros físicos;
- ✓ Voltou-se a colocar a amostra no agitador;
- ✓ Parou-se a agitação ao fim de 24 h e deixou-se o resíduo sedimentar durante 15 minutos;
- ✓ Mediram-se os parâmetros físicos;
- ✓ Usou-se um papel de filtro de 0,45 μm e filtraram-se os resíduos da lixiviação natural, separando a fase sólida da líquida;
- ✓ Colocou-se a fase sólida na estufa a uma temperatura de aproximadamente 60 °C durante 24 h;
- ✓ Na fase sólida, após secagem, efetuou-se uma análise da composição química com o equipamento portátil de fluorescência de raios-X.

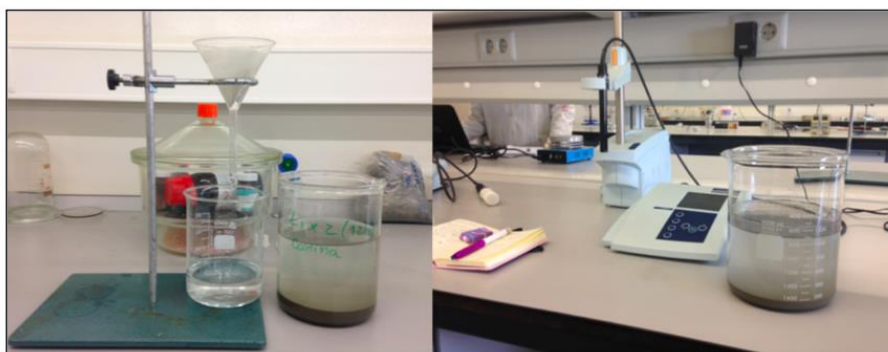


Figura 18: Filtração e medição dos parâmetros físicos.

3.2.2.7 Ensaios de resistência mecânica à flexão e à compressão

Os ensaios mecânicos permitem conhecer o comportamento e propriedades dos materiais ensaiados, quanto à sua resistência mecânica, sendo útil para prever o seu comportamento quando sujeito a forças.

Existem vários fatores que podem afetar a resistência à compressão tais como: i) distribuição granulométrica dos materiais envolvidos; ii) diferença entre as percentagens dos materiais adicionados à pasta e iii) o tempo de cura. A resistência à compressão aumenta com o aumento do tempo de cura, sendo ainda de salientar que a elevada percentagem de partículas finas permite obter um material mais denso que melhorará a sua resistência, além de conferir um

carácter mais plástico. Por outro lado, as partículas mais grosseiras dão origem a um melhor efeito de fricção entre as partículas, o que melhora também a sua resistência (Osorio, 2005).

O ensaio de resistência mecânica pressupõe a existência de 3 fases prévias: preparação da pasta, moldagem dos provetes (colocação da pasta nos moldes, compactação e alisamento da superfície) e cura (e subsequente desmoldagem).

Após a desmoldagem executa-se o ensaio de resistência mecânica à flexão e à compressão dos provetes. O ensaio consiste em submeter os provetes à flexão e posteriormente um, ou ambos, os meios provetes à compressão.

No ensaio à flexão o provete é colocado sobre dois apoios e sujeito à ação de uma força concentrada a meio vão que aumenta gradualmente até rutura, registando-se a força máxima de rutura por flexão. O valor médio da força máxima de rutura dos 3 provetes é calculado sendo este o valor a usar na determinação da resistência à flexão.

O ensaio à compressão é realizado com o provete ensaiado à flexão do qual se obtêm dois prismas. Cada prisma a ensaiar à compressão é colocado no centro do prato da prensa hidráulica e é-lhe aplicado uma carga gradual crescente continuamente, à velocidade de 1 kN/s, até à rutura. Regista-se a força máxima de rutura por compressão. Para determinar a resistência à compressão usa-se o valor médio da força máxima de rutura dos 6 prismas ensaiados (6 meios provetes).

O resultado do ensaio à flexão e à compressão deve ser expresso com aproximação aos 0.1 MPa (N/mm²).

Neste trabalho foram preparados 3 provetes de cada amostra das 4 misturas preparadas, assim como dos testes T2 e T3, apenas com RK mas com diferente percentagem de sólidos (Tabela 6 secção 3.1.3). A amassadura foi realizada mecanicamente no misturador já mencionado anteriormente, e segundo um procedimento de preparação de argamassa adaptado aos materiais a ensaiar (IPQ, 1996).

No total foram preparados 18 provetes com forma prismática para serem ensaiados quanto à sua resistência à flexão e à compressão, no entanto, nem todos os provetes se encontravam em condições para a realização do ensaio, estando alguns já fraturados, como se pode verificar na Figura 19.

Os ensaios de resistência mecânica foram realizados no Laboratório de Geotecnia e Materiais de Construção do CICCOPN (Centro de Formação Profissional da Indústria da Construção de Obras Públicas, Maia).



Figura 19: Provetes para ensaios mecânicos.

A resistência à flexão (R_f , MPa) foi calculada pela expressão (IPQ, 2004):

$$R_f = \frac{(1,5 \times F_f \times l)}{b^3} \quad \text{Eq. 5}$$

onde:

- F_f é a carga de rutura aplicada no centro do prisma (N);
- l é a distância entre dois apoios (mm);
- b é o lado da secção quadrada do prisma (mm).

A resistência à compressão (R_c , MPa) foi calculada pela expressão (IPQ, 2003):

$$R_c = \frac{F_c}{b^2} \quad \text{Eq. 6}$$

onde,

- F_c é a carga máxima de rutura por compressão (N);
- b é o lado da secção quadrada do prisma (40 mm).

3.2.2.8 Ensaios de medição da consistência

A consistência de uma pasta é medida através do ensaio de abaixamento (*slump test*), em que se preenche um recipiente troncocónico aberto na base e no topo com o material a testar.

O enchimento realiza-se em três fases: na primeira fase, o cone é enchido até 1/3, na segunda fase, até 2/3 e na fase final até ao topo, depois de cada fase, dá-se um total de 25 pancadas para ajudar a preencher os vazios. Depois de cheio, o recipiente é retirado medindo-se com uma régua a diferença entre a altura do topo do bolo e a do recipiente (Figura 20). Esta altura depende tanto da tensão de escoamento como da densidade do material. O ensaio de abaixamento encontra-se descrito na norma NP EN 12350-2 (IPQ, 2009).

Este ensaio apenas deve ser aplicado a materiais com partículas de dimensão inferior a 40 mm. Ainda de salientar que se depois de um minuto após a desmoldagem do bolo, este ainda continuar a sofrer abaixamento, o ensaio não é adequado para o material. Os tempos na execução deste ensaio devem ser cumpridos, em que a operação de desmoldagem deve ser efetuada entre 5 a 10 segundos através de um movimento firme para cima, de forma a não transmitir movimentos laterais ou torsionais para o material ensaiado. O tempo total de toda a operação, desde o enchimento até à remoção do molde, deve ser executado num total de 150 segundos. Este ensaio apenas é válido se o abaixamento for verdadeiro, ou seja, o material ensaiado tem de se manter intacto e simétrico. A medição da diferença de alturas deve ser feita o mais rapidamente possível depois de ser retirado o molde (Coutinho, 2003).

Muitos fatores podem afetar o valor deste ensaio tais como (Guerra, 2014):

- A proporção das misturas;
- Temperatura das misturas;
- Temperatura ambiente;
- O uso de aditivos especiais pode afetar o valor do abatimento;
- Pode haver falta de coesão e o resultado será falseado;
- Tempo total.

Os materiais necessários para este ensaio:

- Recipiente troncocónico;
- Régua;
- Misturador;
- Provete.

O procedimento utilizado foi o seguinte:

- ✓ Mediu-se o volume de água na proveta;
- ✓ Adicionou-se a água aos RK com as cinzas no misturador;
- ✓ Depois de homogeneizada, a nova pasta foi colocada no recipiente cónico até 1/3;
- ✓ Deu-se as 25 pancadas com uma vareta de aço;
- ✓ Preencheu-se o recipiente até 2/3;
- ✓ Deu-se as 25 pancadas;
- ✓ Preencheu-se o recipiente até ao topo;
- ✓ Deu-se as 25 pancadas;
- ✓ Retirou-se o recipiente;
- ✓ Mediu-se a altura do bolo;
- ✓ Determinou-se a diferença de altura entre o bolo e o recipiente.

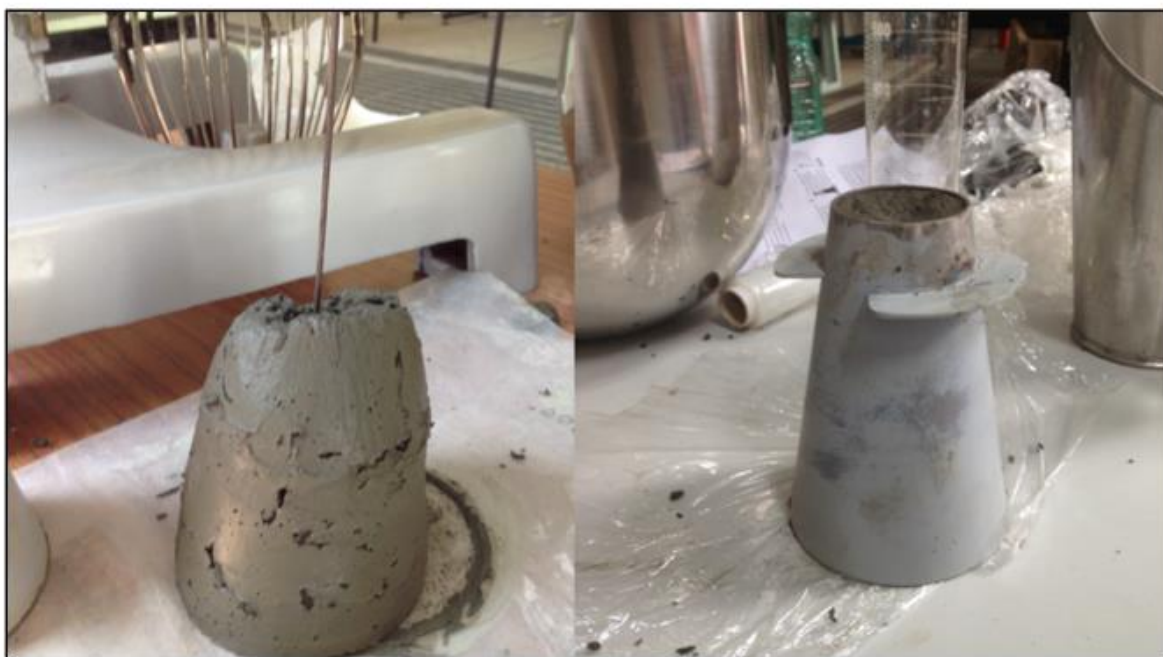


Figura 20: Bolo e recipiente troncocônico.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados de forma comparativa, os resultados dos ensaios de caracterização, quer dos materiais (resíduos de Kittilä e cinzas de carvão) quer das misturas preparadas (M1, M2, M3 e M4), bem como os resultados dos ensaios de lixiviação natural, de resistência mecânica e de consistência.

Refere-se que para o teste T1 não foi feito qualquer ensaio de caracterização, uma vez que a percentagem de sólidos desta mistura (82 %) deu origem a uma pasta muito pouco moldável. A mistura obtida no teste T3, com 77 % de sólidos, apresentou um comportamento mais satisfatório do que o teste T2, com 71 % de sólidos. Por este motivo, adotou-se a percentagem de sólidos usada no teste T3 para a produção das misturas com os RK e as cinzas de carvão.

4.1. Determinação do pH

Na Tabela 8 e na Figura 21 observa-se os resultados obtidos para o pH, utilizando como solução a água destilada e o cloreto de sódio, para cada um dos materiais considerados (RK, CV e CF). A diferença entre os valores para o pH é pouco significativa.

Tabela 8: Valores de pH e temperatura dos materiais estudados

Materiais	Água Destilada		Cloreto de Cálcio	
	pH	T (°C)	pH	T (°C)
RK	10,23	18,3	10,61	18,5
CV	9,88	21,7	9,91	21,7
CF	7,77	22,0	7,52	22,0

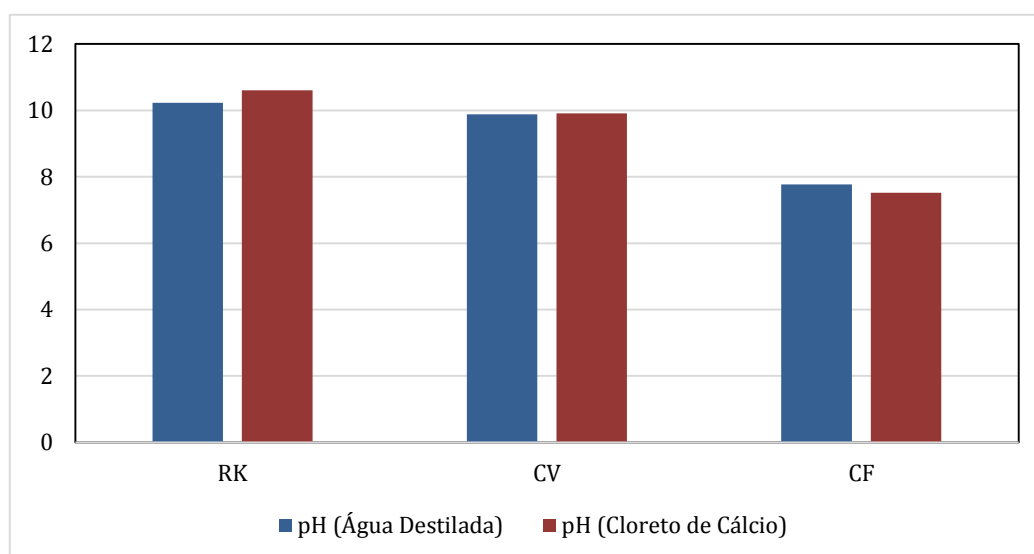


Figura 21: Comparação dos valores de pH obtidos em solução com água destilada e com CaCl_2 (materiais).

Quanto ao pH dos diferentes materiais estudados, os valores obtidos enquadram-se num pH neutro, no caso das CF, e num pH alcalino, no caso das CV e dos RK. Os resíduos deveriam ter pH ácido, no entanto, isso não se verifica, o que permite concluir, mediante o diagrama de tratamento da mina de Kittilä (Figura 10), que os resíduos já se encontravam neutralizados.

Na Tabela 9 e na Figura 22 encontram-se representados os valores de pH obtidos para as misturas preparadas (M1, M2, M3 e M4).

Tabela 9: Valores de pH e temperatura das misturas preparadas

Misturas	Água Destilada		Cloreto de Cálcio	
	pH	T (°C)	pH	T (°C)
M1	9,55	21,3	9,27	21,3
M2	9,45	21,3	9,17	21,3
M3	9,67	21,3	9,39	21,3
M4	9,27	21,3	9,02	21,3

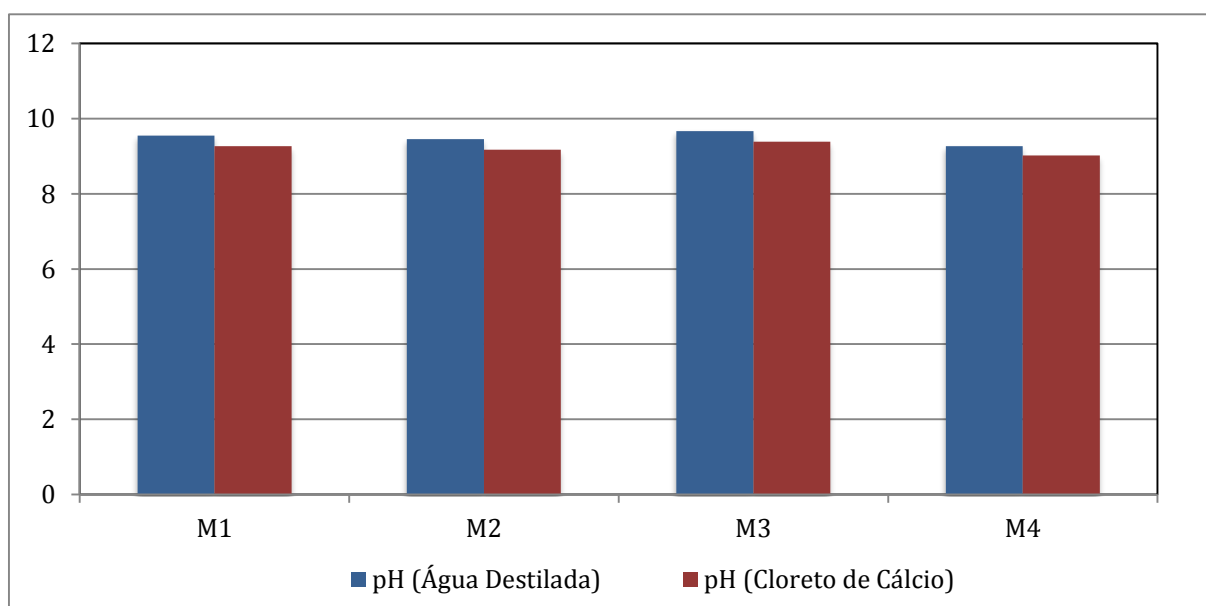


Figura 22: Comparação dos valores de pH obtidos em solução com água destilada e com CaCl_2 (misturas preparadas).

Os valores de pH obtidos para as misturas preparadas são praticamente idênticos, apresentando valores próximos de 9. As misturas preparadas têm pH alcalino o que já era de esperar pois todos os materiais utilizados na sua preparação (RK, CV e CF) têm igualmente valores de pH alcalinos. Verifica-se ainda muito pouca variação nos valores do pH em solução preparada com água destilada ou com o CaCl_2 sendo, no entanto, este último o que apresenta valores de pH relativamente mais baixos.

A adição de cinzas aos resíduos permitiu obter um valor de pH intermédio (e mais estável) ao valor de pH do RK e das CF.

4.2. Determinação da densidade, humidade e porosidade

Na Tabela 10 encontram-se representados os resultados relativamente à densidade, humidade e porosidade dos materiais e das misturas preparadas.

Tabela 10: Densidade, humidade e porosidade dos materiais e das misturas

Materiais	ρ_1 (kg/m³)	ρ_2 (kg/m³)	ρ_3 (kg/m³)	H₁ (%)	H₂ (%)	n (%)
RK	1,014	0,736	0,852	11,202	12,615	11,9
CV	0,974	0,935	0,960	1,639	2,235	2,5
CF	1,111	1,081	1,327	1,093	1,105	15,6
Misturas						
M1	1,000	0,787	0,983	8,743	9,581	16,6
M2	0,938	0,713	0,891	9,836	10,909	16,6
M3	1,000	0,780	0,914	9,016	9,910	12,7
M4	1,000	0,760	0,974	9,836	10,909	18,0

ρ_1 - Densidade a granel húmida; ρ_2 - Densidade a granel seca; ρ_3 - Densidade das partículas; **H₁** - Humidade gravimétrica; **H₂** - Humidade mássica; **n** - Porosidade

Quer os materiais quer as misturas apresentam valores de densidade a granel húmida idênticos entre si. No que diz respeito à densidade das partículas, este parâmetro apresenta uma variação mais alargada, desde 0,852 kg/m³ nos RK a 1,327 kg/m³ nas CF. No que diz respeito à humidade, os RK são o material que apresentam maior percentagem de humidade e as CF a menor percentagem. As CV apresentam uma porosidade menor do que todos os outros materiais, o que é de se esperar pois é o material com granulometria mais fina, seguidamente dos RK com uma porosidade de 11 %. As misturas preparadas apresentam valores variáveis entre 13 e 18 %.

4.3. Distribuição granulométrica

A cumulante da distribuição granulométrica das CF após moagem encontra-se representada na Figura 23.

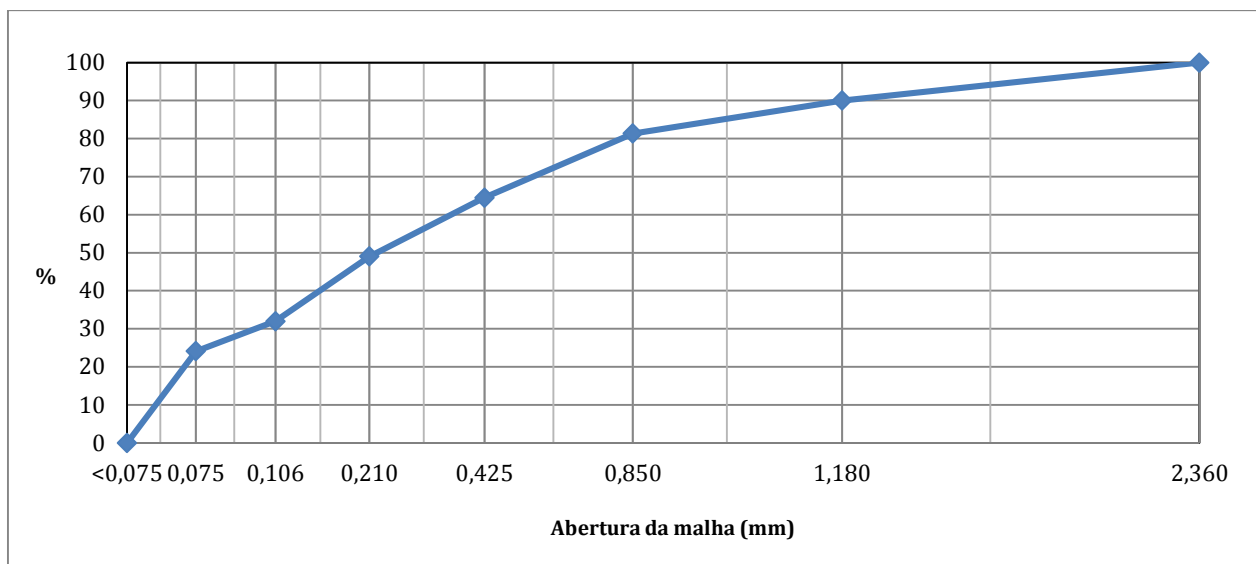


Figura 23: Cumulante da distribuição granulométrica das cinzas de fundo após moagem.

A cumulante da distribuição granulométrica dos materiais (RK, CV e CF) e das misturas preparadas (M1, M2, M3 e M4) encontra-se representada na Figura 24 e na Figura 25, respetivamente.

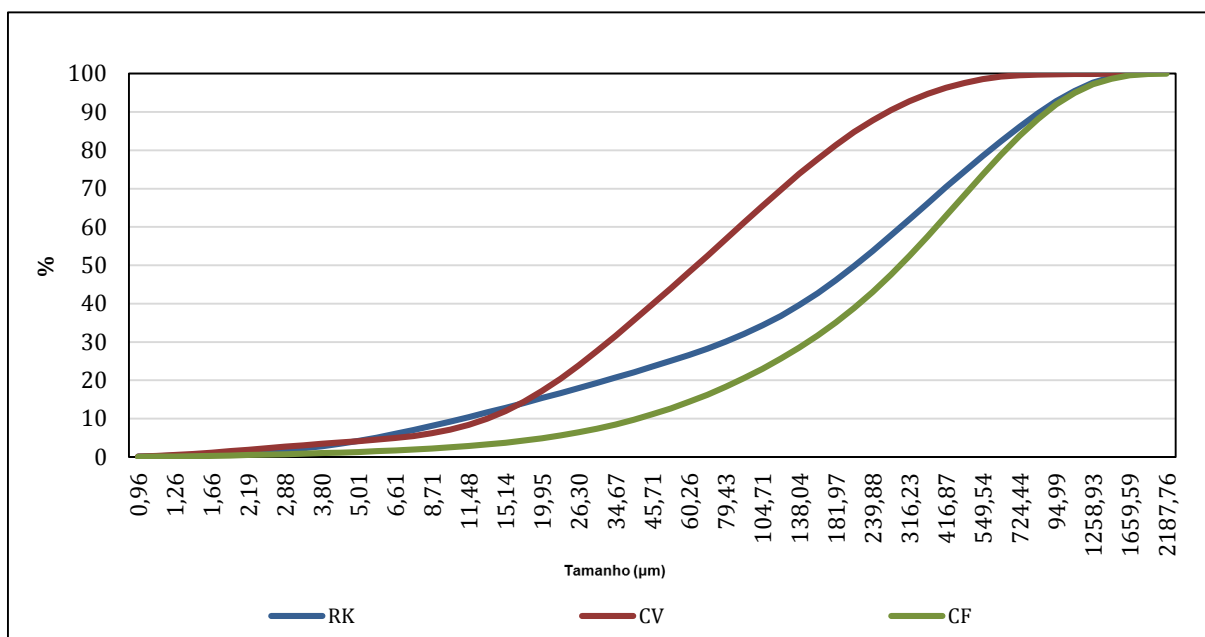


Figura 24: Cumulante da distribuição granulométrica dos materiais.

Tabela 11: Distribuição granulométrica para o D_{10} , D_{50} , e D_{90} (materiais)

Materiais	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
RK	6,30	121,18	486,57
CV	4,37	21,13	88,97
CF	40,98	295,29	887,40

D_x : diâmetro efetivo, ou seja, ponto característico da curva granulométrica tal que x % das partículas apresentam diâmetro inferior a esse ponto.

Pela análise da Figura 24 e Tabela 11 verifica-se que a distribuição granulométrica das CV é bastante diferente da distribuição granulométrica dos RK e das CF. Em particular, as CV apresentam uma composição mais fina quando comparada com os RK ou com as CF, sendo estas as que apresentam granulometria mais grosseira com um D_{50} de 295,29 μm , já que as CV e os RK apresentam D_{50} de 21,13 e D_{50} de 121,18 μm , respetivamente. Verifica-se ainda que as nas CF apenas 5 % do material apresenta uma granulometria inferior a 20 μm , pelo que se concluiu que a produção de pasta apenas com CF, com esta composição granulométrica, não seria viável.

Os relatórios da distribuição granulométrica dos RK, CV e as CF encontram-se no anexo A, Figura A1, Figura A2 e Figura A3, respetivamente.

No que diz respeito às misturas preparadas (Figura 25 e da Tabela 12), a distribuição granulométrica é bastante idêntica para todos as misturas. A exceção verifica-se para a curva granulométrica da mistura M3 que é ligeiramente diferente apresentando maior quantidade de material entre as frações granulométricas 120,23 e 363,08 μm .

Contudo, as misturas M1 e M3 também apresentam uma granulometria mais grosseira com um D_{50} de 57,57 e com um D_{50} de 59,43 μm , respetivamente, sendo este resultado esperado pois ambas as misturas são constituídas por uma percentagem mais elevada de CF, e que por sua vez, apresentam uma granulometria mais grosseira.

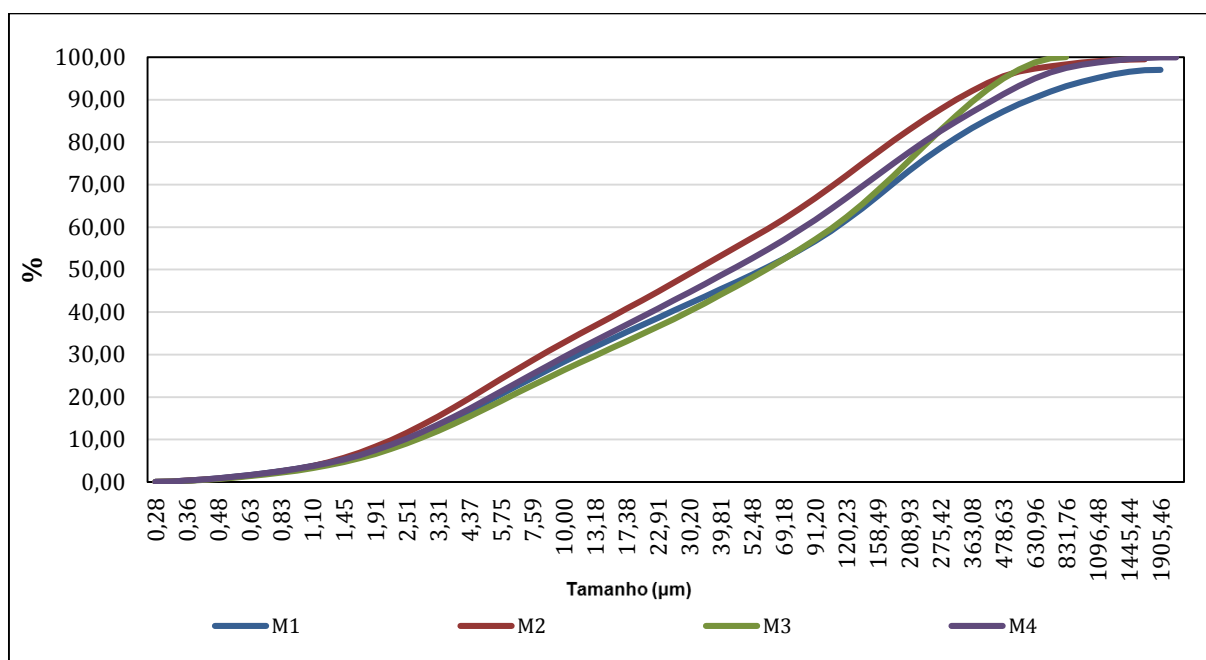


Figura 25: Cumulante da distribuição granulométrica das misturas preparadas.

Tabela 12: Distribuição granulométrica para o D₁₀, D₅₀ e D₉₀ (misturas)

Misturas	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
M1	2,51	57,57	541,97
M2	2,39	35,37	350,70
M3	2,75	59,43	372,07
M4	2,47	43,79	438,88

Os relatórios da distribuição granulométrica das misturas preparadas encontram-se no anexo A, (Figura A4, Figura A5, Figura A6 e Figura A7).

4.4. Composição química

Na Figura 26 encontram-se representados os resultados da análise química dos RK, das CV e das CF, obtidos por fluorescência de raios-X.

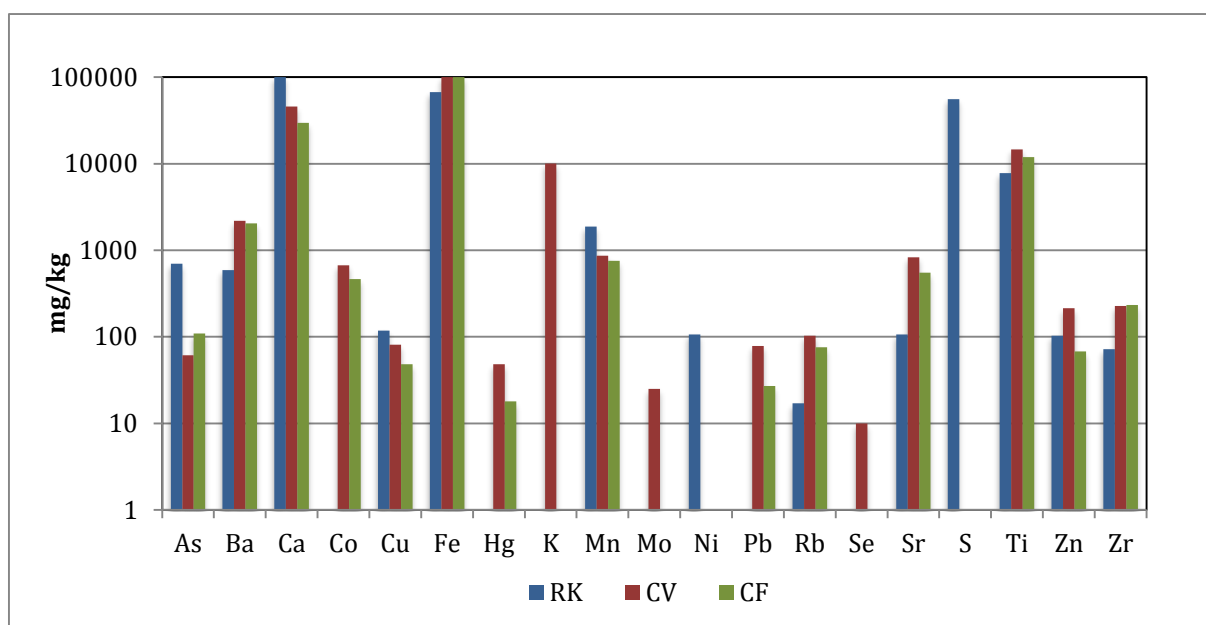


Figura 26: Composição química dos materiais estudados.

Por observação da Figura 26, verifica-se que os elementos comuns a todos os materiais e em maior abundância dizem respeito ao Ca, Fe e Ti, no entanto, elementos como o As, Ba, Cu, Mn, Rb, Sr, Zn e Zr estão igualmente presentes quer nos RK, quer nas cinzas de carvão, mas em quantidades mais reduzidas.

Verifica-se que alguns elementos só estão presentes em determinados materiais, como é o caso, por exemplo do Co, que não está presente nos RK, bem como o Hg e o Mo, este último só está presente nas CV assim como o K. Este elemento, juntamente com o Ca, Fe e Ti, são os mais abundantes na composição das CV. Salienta-se que o S e o Ni estão presentes apenas nos RK, que o Hg e o Pb estão ambos presentes tanto nas CV como nas CF, e que o K, Mo e o Se apenas estão presentes nas CV.

A composição química das CF usadas neste estudo encontra-se representada na Tabela 13, de acordo com a análise fornecida pela central termoeétrica de Sines juntamente com a amostra de cinzas de fundo.

Tabela 13: Composição maioritária presente nas cinzas de fundo

Elementos maioritários	(%)
SiO ₂	62,0
Al ₂ O ₃	20,9
FeO ₃	10,6
CaO	3,7
MgO	1,4
Na ₂ O	1,3
K ₂ O	1,3
TiO ₂	1,0

Em forma de comparação, verifica-se que elementos como o Ca, Fe e Ti estão presentes quer na análise da composição química por fluorescência de raios-X, quer na análise química fornecida pela central termoeétrica. O mesmo não acontece para outros elementos como o Al, Si e O, presentes em quantidades significativas na análise proveniente da central. No entanto, o equipamento de fluorescência de raios-X utilizado não tem capacidade de detetar estes elementos por serem muito leves.

Na Figura 27 encontra-se representada a composição química das misturas preparadas.

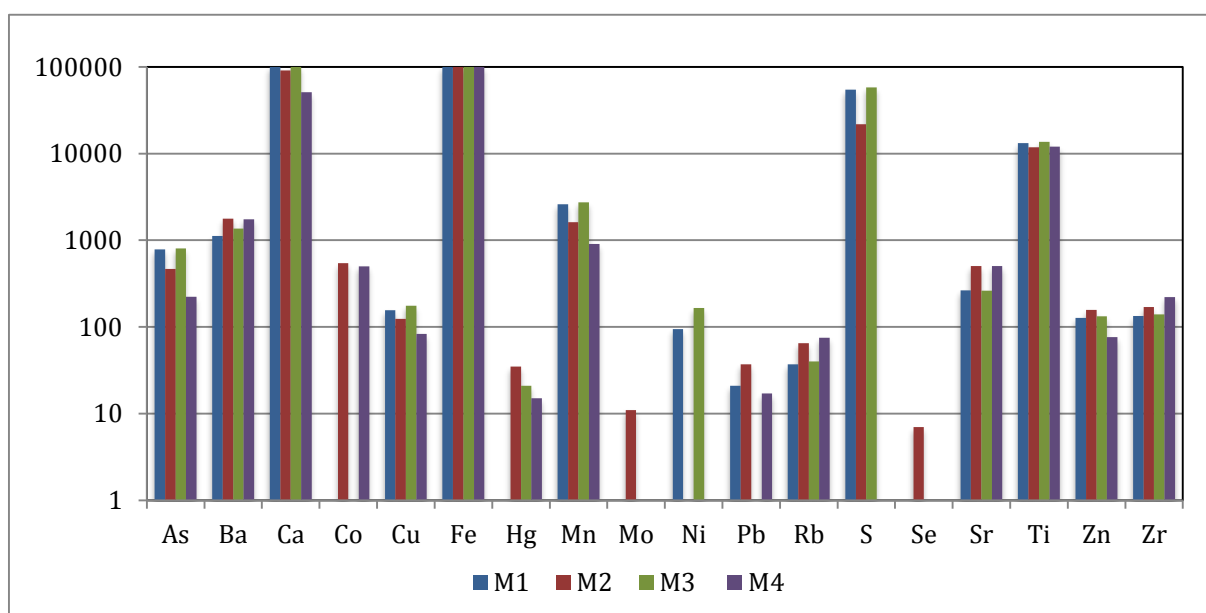


Figura 27: Composição química das misturas preparadas.

Os elementos Ca, Fe e Ti, estão presentes em todas as misturas e em maior quantidade relativamente aos restantes elementos nomeadamente, As, Ba, Cu, Mn, Rb, Sr, Zn e Zr, também presentes em todas as misturas.

Verifica-se que alguns elementos apenas foram detetados na mistura M2, (Mo e Se). O elemento Co apenas se encontra nas misturas M2 e M4. Enquanto o Ni apenas está presente nas misturas M1 e M3. O Hg não se encontra presente na mistura M1 e o S na mistura M4.

Pode constatar-se que na mistura M1 não foi possível detetar elementos como o Co, Hg, Mo, Ni e Se, sabendo que Co, Hg estão ambos presentes nas cinzas de carvão. Já na mistura M2, não se detetou Ni presente nos RK, e na mistura M3 o Co e o Pb estão ambos presentes nas cinzas de carvão.

Após a análise química separadamente dos materiais e misturas, foi possível constatar que em ambos os casos existem elementos em comum, como seria de esperar, em particular os elementos mais abundantes como o Ca, Fe e Ti, bem como outros elementos tais como o As, Ba, Cu, Mn, Rb, Sr, Zn e Zr.

4.5. Determinação do potencial de geração de ácido

Apesar dos resultados obtidos para o pH quer dos materiais quer das misturas preparadas, foi feito o ensaio de determinação do potencial de geração de ácido. Com este ensaio, obteve-se um pH alcalino para todos os casos, com exceção das CF para as quais se obteve um pH de 5,041. Estes resultados revelam que, tanto os materiais como as misturas, não apresentam potencial para gerarem ácidos (Tabela 14).

Tabela 14: Valores de pH obtidos no ensaio de determinação do potencial de geração de ácido (materiais estudados)

Materiais	pH	T (°C)
RK	8,746	22,6
CV	8,455	21,3
CF	5,041	21,7

4.6. Ensaio de medição da consistência

Os resultados do ensaio de medição da consistência (*slump test*) são apresentados na Figura 28, onde podemos observar a diferença entre a altura do recipiente troncocónico (150 mm) e o abaixamento de cada material ensaiado, depois de desenformado. Relembra-se que os testes T2 e T3 foram realizados apenas para determinar a percentagem de sólidos a usar nas misturas que foram preparadas posteriormente.

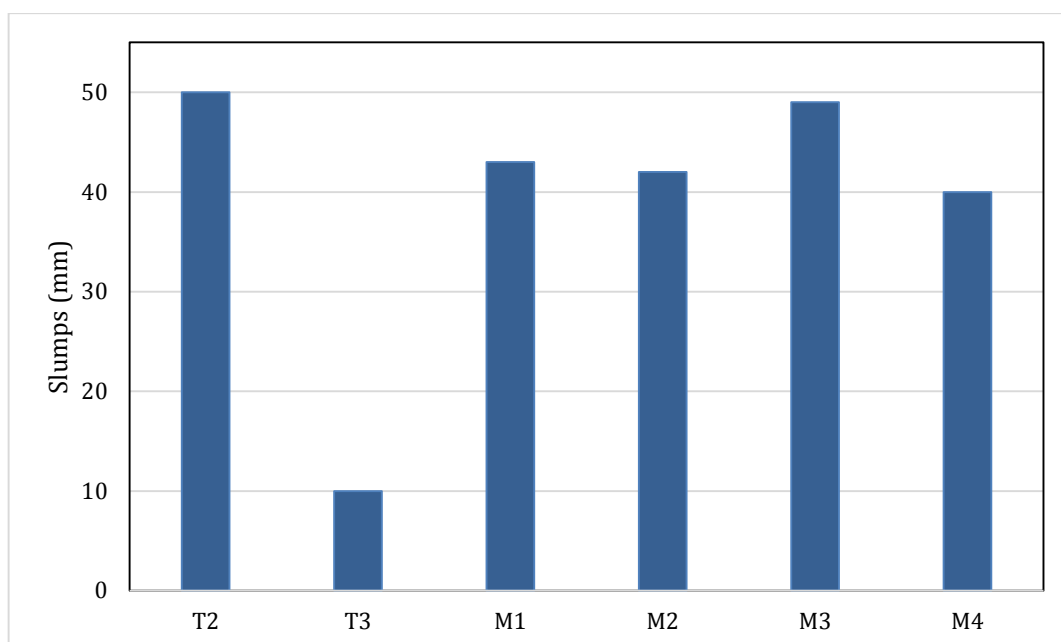


Figura 28: Diferença de alturas entre o recipiente troncocônico e os bolos produzidos.

Os resultados obtidos para os testes T2 e T3 indicam uma diferença considerável na altura do abaixamento. O teste T3 apresenta uma diferença de altura de 10 mm, sendo muito mais consistente do que o teste T2, com uma diferença de altura de 50 mm. Este comportamento seria o esperado pois a altura do abaixamento será menor à medida que aumenta a consistência do material ensaiado (Osorio, 2005).

Relativamente às misturas, a M3 é a que apresenta uma consistência mais baixa, sendo constituída por uma menor quantidade de RK (80 %) e uma maior quantidade de CF (20 %). A mistura que apresenta melhor consistência é M4, sendo constituída por 90 % de RK e 10 % de CF apresentando um valor para a diferença de alturas de 40 mm. Estes resultados podem ser explicados pela distribuição granulométrica mais grosseira das CF que compõem estas misturas.

As misturas M1 e M2, apesar de serem constituídas por diferentes percentagens de RK, CV e CF, não apresentam, no que se refere à consistência, uma diferença significativa.

Comparando os resultados das misturas M3 e M4, podemos afirmar que a incorporação das CF prejudica o comportamento da mistura no que diz respeito à consistência. No entanto, a incorporação de uma mistura de CF com CV nos RK permite obter uma consistência semelhante à mistura M4.

Alguns estudos descritos anteriormente referem que o tamanho das partículas tem um efeito significativo não só sobre a capacidade de neutralização de drenados mineiros ácidos, mas também sobre as propriedades de escoamento devido às características e à granulometria das cinzas. No estudo de Vadapalli et al. (2007), os ensaios realizados com granulometrias mais grosseiras apresentaram uma diminuição na capacidade de neutralização e de escoamento. Os resultados obtidos no ensaio de abaixamento realizado no âmbito deste estudo, verificam mais uma vez que pastas produzidas com partículas mais grosseiras apresentam comportamentos reológicos menos satisfatórios.

4.7. Ensaios mecânicos de resistência à flexão e à compressão

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à flexão e à compressão para os provetes produzidos de acordo com uma adaptação da norma NP EN 196:1 (IPQ, 1996), encontram-se representados na

Tabela 15 e Tabela 16. Nem todos os provetes foram ensaiados, pois como referido na secção 3.2.7, alguns provetes apresentavam fraturas que ocorreram no processo de desmoldagem, dificultando ou mesmo impedindo em alguns casos, a execução do ensaio.

Tabela 15: Força de rutura dos ensaios de resistência mecânica à flexão e à compressão

Origem do provete	Nº do provete	Compressão (N)	Flexão (N)
T2	2.1	2740	2600
	2.2	Não ensaiado	
	2.3	2550	2550
T3	3.1	4230	4150
	3.2	3170	3110
	3.3	Não ensaiado	
M1	4.1	2410	2440
	4.2	1550	1540
	4.3	Não ensaiado	
M2	5.1	Não ensaiado	
	5.2	2460	2680
	5.3	2500	2520
M3	6.1	770	1100
	6.2	Não ensaiado	
	6.3	1340	1110
M4	7.1	1420	1420
	7.2	1710	1010
	7.3	Não ensaiado	

Na Tabela 16 e na Figura 29 são apresentados os valores da resistência mecânica à flexão (R_f) e à compressão (R_c) calculados com o valor médio da força de rutura dos provetes de cada material ensaiado.

Tabela 16: Valores da resistência à flexão e à compressão

Materiais	R_f (MPa)	R_c (MPa)
T2	6,0	1,7
T3	8,5	2,3
M1	4,7	1,2
M2	6,1	1,6
M3	2,6	0,7
M4	2,9	1,0

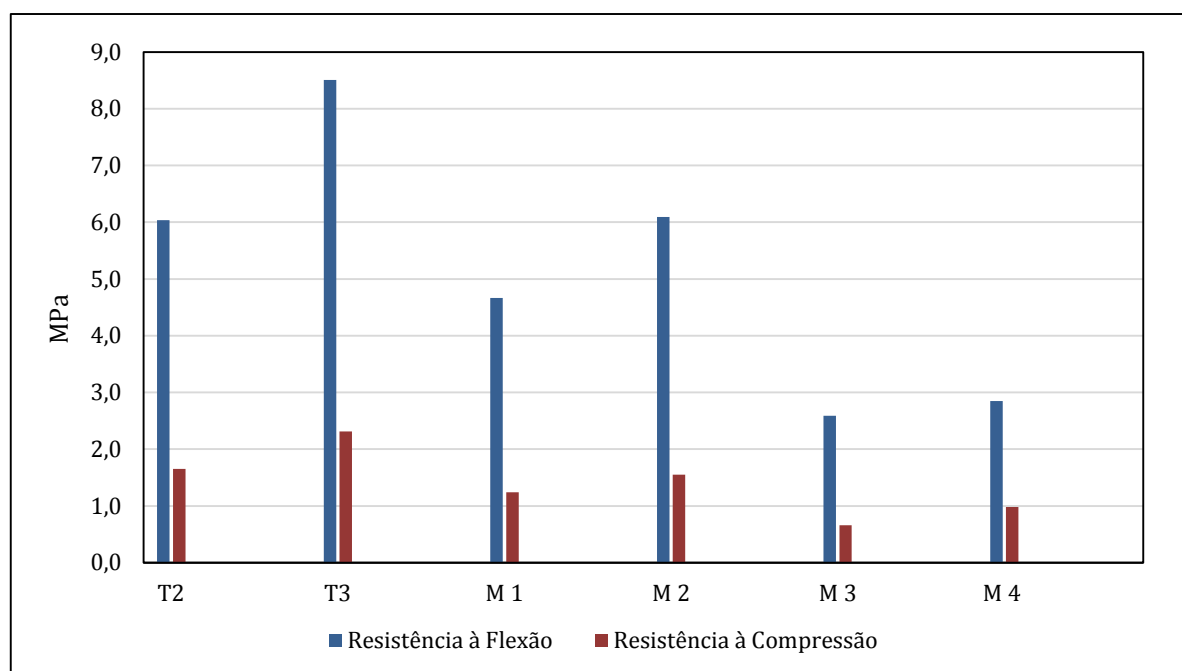


Figura 29: Valores médios da resistência à flexão e à compressão.

Mediante os resultados obtidos, verifica-se que o teste T3 (100 % RK e 77 % de sólidos) é o que apresenta maior resistência mecânica (flexão e compressão).

Apesar da diferente composição, o teste T2 e a mistura M2 apresentam um comportamento mecânico muito semelhante (T2 = 100 % RK; M2: 90 % RK + 3.67 % CF + 6.65 % CV) e diferente percentagem de sólidos (T2 = 71 % e M2 = 77 %). Podemos afirmar que a incorporação das cinzas não alterou o comportamento mecânico dos RK.

A mistura M3 apresenta valores mais baixos de resistência mecânica, o que está de acordo com o desempenho desta mistura no que diz respeito ao teste de abaixamento (*slump test*).

Quanto à mistura M4, verifica-se menor resistência mecânica relativamente aos testes T1 e T3, e às misturas M1 e M2, sendo esta mistura (M4), assim como a mistura M3, as que contêm apenas CF incorporados nos RK. Neste caso, e contrariamente aos resultados do teste de abaixamento, a incorporação de apenas CF nos RK diminui a resistência mecânica da mistura.

Observa-se ainda que o teste T3 apresenta valores de resistência mais elevados, facto que pode ser justificado pela percentagem de sólidos usada na preparação da pasta com os RK, traduzindo-se num melhoramento das suas propriedades mecânicas comparativamente com percentagem de sólidos usada no teste T2.

Comparando as diferentes misturas, observa-se que as misturas M1 e M2, constituídas por uma combinação de CV e CF, têm um comportamento mecânico, quanto à resistência à flexão e compressão, mais satisfatório que as misturas que são constituídas apenas por CF (M3 e M4).

Existem diversos fatores que influenciam os resultados da resistência mecânica à compressão e à flexão, tais como a distribuição granulométrica, a presença de agregados, o efeito de aditivos e o tempo de secagem. No entanto, os resultados da resistência mecânica são mais satisfatórios quanto maior for o tempo de secagem da pasta. A título de exemplo, Osório (2005) obteve valores de resistência à compressão de 1089 KPa com um tempo de secagem de 7 dias e valores

de 2228 KPa para a mesma amostra mas com um tempo de secagem de 28 dias. Além disso, este autor verificou uma elevada percentagem de partículas finas na composição permite obter um material denso que melhorará a resistência, adicionalmente a um caráter mais plástico.

4.8. Ensaios de lixiviação natural

Foram realizados diversos ensaios de lixiviação natural com o objetivo de reproduzir em laboratório os processos “*in situ*” pelos quais as misturas preparadas possam vir a estar sujeitas, se depositadas no meio ambiente, e verificar o seu comportamento ao longo do tempo (a curto-prazo, em função do horizonte temporal desta dissertação).

A cada ensaio de lixiviação natural mediram-se os diferentes parâmetros físicos de caracterização com intervalos de tempo regulares. Os parâmetros medidos foram os seguintes: pH, oxigénio dissolvido, salinidade, sólidos totais dissolvidos, condutividade elétrica e temperatura. Apesar desta caracterização detalhada os parâmetros mais relevantes são o pH e a condutividade elétrica. A medição dos parâmetros foi feita a cada 1 h, 3 h, 12 h e 24 h após o início de cada ensaio de lixiviação natural. No final de cada ensaio foi feita a filtração onde se separou a fase sólida para análise da composição química, após secagem em estufa. Na fase líquida, mediram-se os mesmos parâmetros mencionados anteriormente.

Todos os parâmetros medidos no decorrer dos ensaios de lixiviação natural foram também medidos previamente na água destilada usada no ensaio (Tabela 17).

Apesar de terem sido realizados ensaios de lixiviação natural com a duração de 12 h e de 24 h, verificou-se que os valores obtidos para os parâmetros considerados não diferem muito entre si. Por este motivo, apenas se apresentam os resultados referentes aos ensaios com a duração de 24 h. Em anexo (Anexo C) encontram-se os resultados relativamente aos parâmetros medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural de 12 h.

Tabela 17: Parâmetros físicos medidos na água destilada

Parâmetros	Resultados
Temperatura (°C)	20,9
pH	5,08
Condutividade (µs/cm)	7,5
Oxigénio Dissolvido (mg/l)	2,59
Salinidade	0
Total de Sólidos Dissolvidos (mg/l)	3

Os valores de pH medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural encontram-se representados na Figura 30.

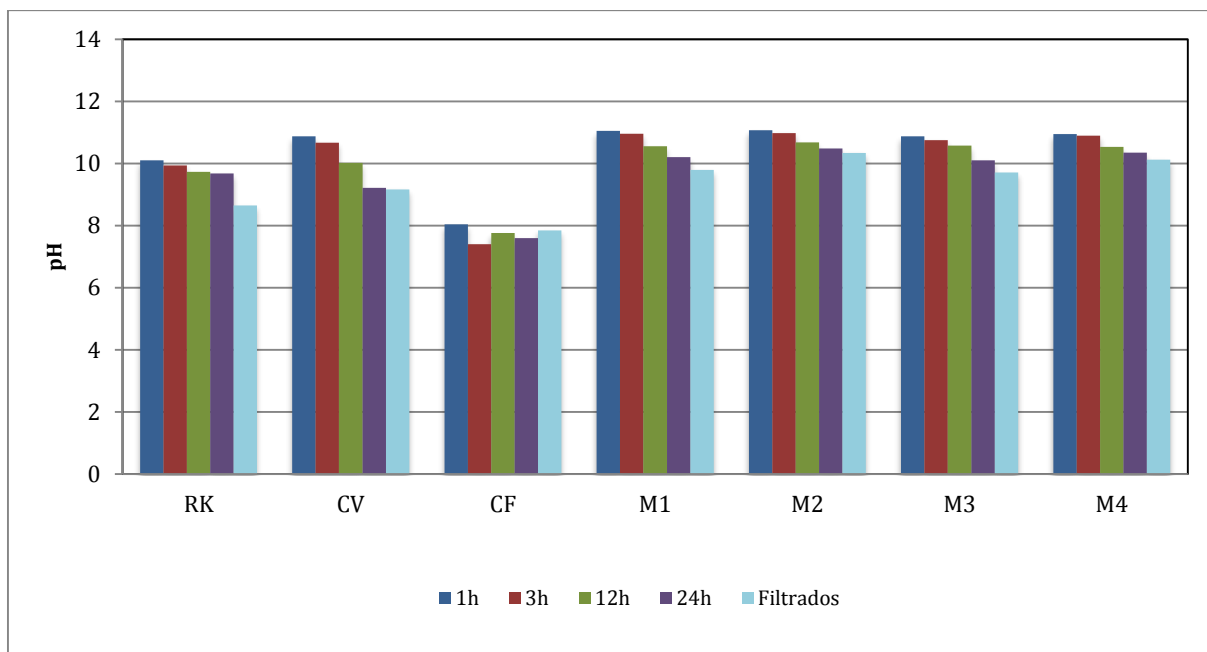


Figura 30: Evolução temporal do pH nas soluções de lixiviação.

Verifica-se uma diminuição dos valores de pH ao longo do ensaio, tanto para os materiais como para as misturas. As CF são as que apresentam menor valor de pH, próximo da neutralidade. As misturas apresentam um pH alcalino próximo de 10,5 e os materiais, com a exceção das CF, apresentam valores de pH alcalinos próximos de 9.

Na Figura 31, encontram-se representados os valores obtidos para a salinidade.

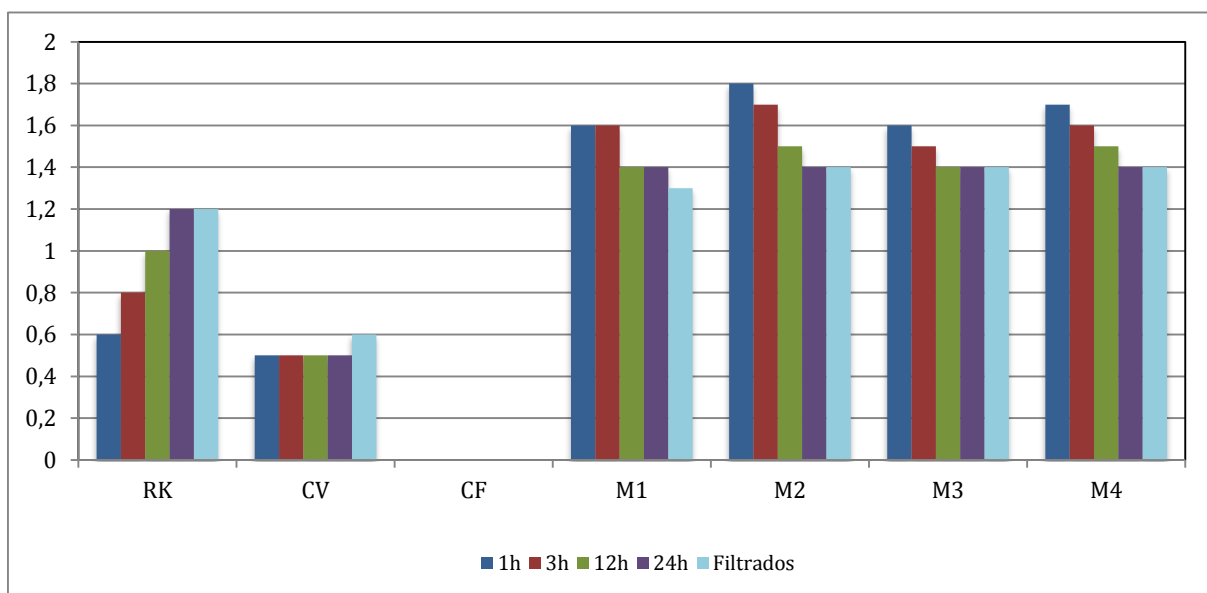


Figura 31: Evolução temporal da salinidade nas soluções de lixiviação.

A salinidade pode ser definida como sendo a medida da quantidade de sais existentes numa solução. Na água do mar a salinidade média é de 35 (a salinidade é adimensional) enquanto na água doce a salinidade é bastante mais baixa, sendo frequente um valor de 0,5.

Este parâmetro tem grande importância pois é um indicador de outras propriedades físico-químicas, nomeadamente a presença de iões (ex. Na^+ e Cl^- , entre outros), influenciando também a condutividade. A salinidade presente nos materiais lixiviados poderá originar uma drenagem salina, normalmente com elevada concentração em sulfato (os principais constituintes dissolvidos são os sulfatos, o magnésio e o cálcio) em pH neutro, podendo os lixiviados tornarem-se uma fonte de salinidade para o meio ambiente (Nordstrom, 2003).

Verifica-se que nos RK, a salinidade nos lixiviados aumenta ao longo do ensaio de lixiviação natural: os valores variam de 0,6 a 1,2.

Nos lixiviados das CV, a salinidade permanece estável para o valor de 0,5 mas nos lixiviados das CF a salinidade é zero, apesar de na sua composição química estarem presentes os elementos tipicamente responsáveis pela salinidade. Possivelmente não ocorreu a dissolução dos elementos responsáveis pela salinidade para a fase líquida.

Em todas as misturas, os respetivos lixiviados apresentam um comportamento semelhante, mas inverso ao comportamento dos lixiviados dos RK, ou seja, o valor de salinidade diminui ao longo do ensaio de lixiviação natural o que significa que possivelmente ocorreu uma salinização na fase sólida, ou seja uma precipitação dos sais solúveis à superfície ou no interior dos RK.

A variação observada para a salinidade deverá refletir-se também nos valores da condutividade elétrica, como a seguir se descreve.

Na Figura 32, encontram-se representados os valores obtidos para a condutividade eléctrica nas soluções de lixiviação.

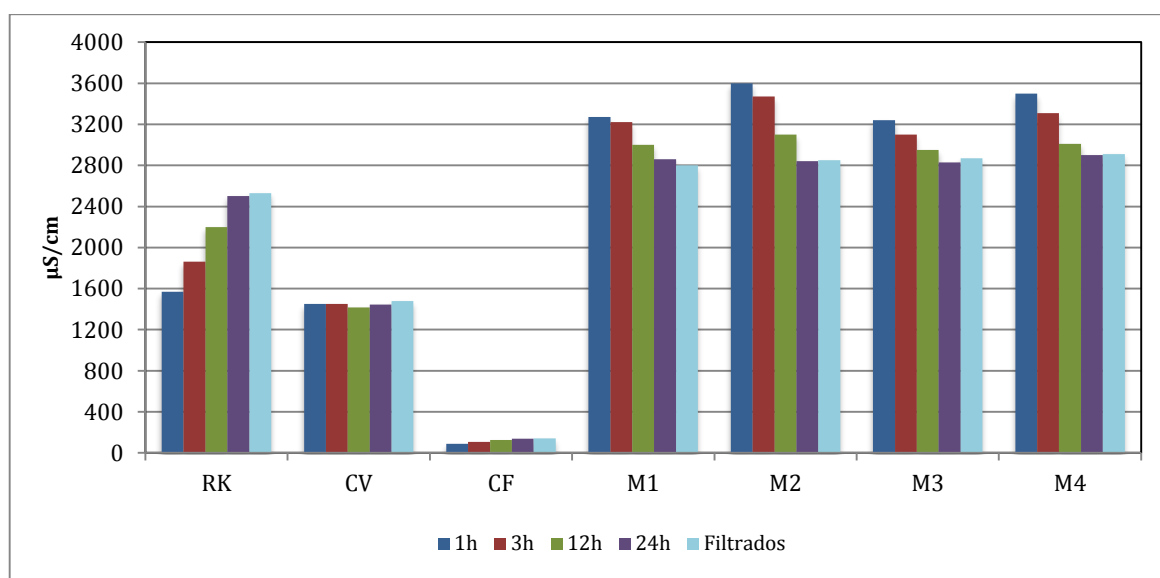


Figura 32: Evolução temporal da condutividade eléctrica nas soluções de lixiviação natural.

A condutividade eléctrica é um dos parâmetros mais significativos a observar nos ensaios de lixiviação natural. Este é usado para monitorizar a qualidade da água pois pode ser correlacionado com os sólidos totais dissolvidos e a salinidade (através da concentração de sais dissolvidos), medindo a capacidade de uma solução aquosa para conduzir a corrente eléctrica. A condutividade eléctrica é também correlacionável com a presença, concentração e a valência dos iões presentes na água, sendo também afetada pela libertação de iões de metais pesados pelos

drenados mineiros ácidos. Quanto mais pura for a solução, maior a sua resistência à corrente elétrica, a qual é refletida por um valor baixo de condutividade.

Pela análise dos valores obtidos, verifica-se que condutividade elétrica nos RK tende a aumentar ao longo do tempo, contrariamente ao que acontece com as misturas. As CV apresentam um valor praticamente constante de 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

No início do ensaio de lixiviação natural, os RK apresentam um valor para a condutividade elétrica de 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ mas ao fim de 24 h a condutividade aumenta quase para o dobro, apresentando um valor de 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o que é uma diferença significativa.

Todas as misturas apresentam valores idênticos de condutividade variando entre 2800 e 3600 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

As CF, apresentam uma condutividade elétrica quase nula, o que nos permite dizer que a solução da lixiviação deste material é quase pura, ou seja, não contém sólidos dissolvidos com capacidade de conduzir a energia elétrica. Espera-se que o parâmetro dos sólidos totais dissolvidos apresente, como consequência, valores baixos. No parâmetro da salinidade, já analisado anteriormente, as CF, também apresentavam um valor quase nulo, o que é coerente pois se existir uma quantidade pequena de sais dissolvidos na solução de lixiviação deste material, é esperado que este apresente uma condutividade igualmente baixa, pois os sais são os responsáveis pelo aumento da condutividade.

Na Figura 33, encontra-se representada a evolução temporal da temperatura nas soluções de lixiviação.

A temperatura é também um parâmetro a ter em consideração no processo de lixiviação natural, pois a sua alteração afeta a variação da condutividade (em média 2% por cada $^{\circ}\text{C}$). Em particular, as elevadas temperaturas associadas à pluviosidade aceleram as reações de oxidação e hidrólise.

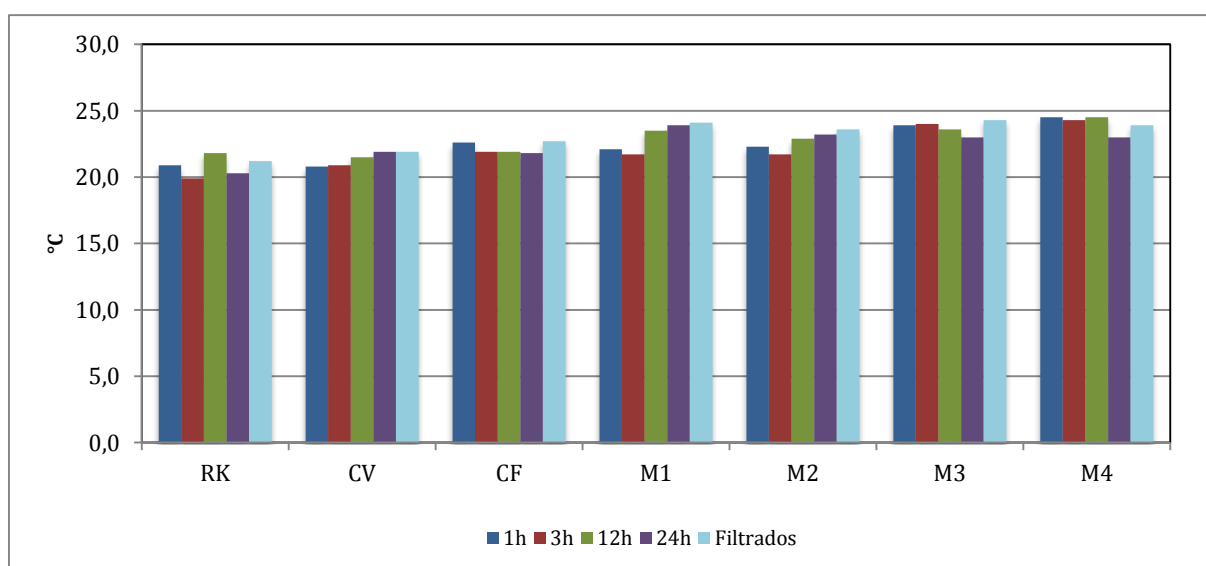


Figura 33: Evolução temporal da temperatura nas soluções de lixiviação.

Relativamente a este parâmetro, verifica-se que a temperatura dos lixiviados varia entre 20 e 24,5 $^{\circ}\text{C}$, tendo-se registado os valores mais elevados nas misturas.

Na Figura 34 encontram-se representados os valores de oxigénio dissolvido medidos nas soluções de lixiviação.

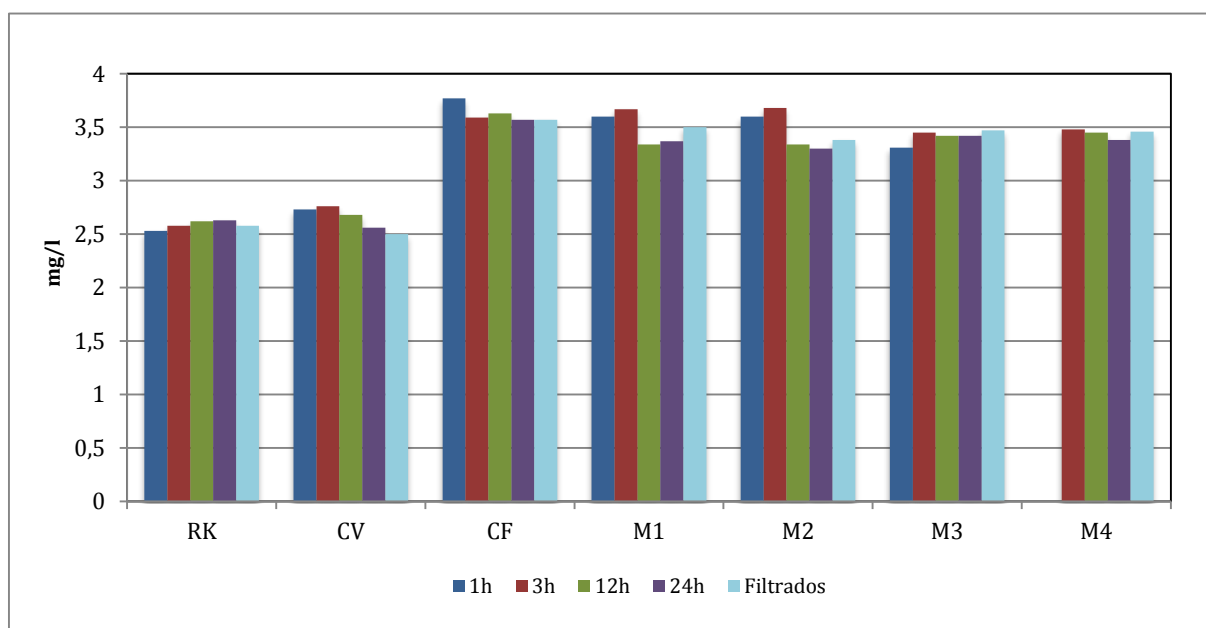


Figura 34: Evolução temporal do oxigénio dissolvido nas soluções de lixiviação.

Um aumento da temperatura conduz a uma diminuição do oxigénio dissolvido porque diminui a sua solubilidade. Uma vez que este parâmetro é bastante influenciado pela temperatura, a medição da percentagem de saturação teria sido mais adequada pois é menos sensível a esta variação. Por outro lado, a presença de oxigénio pode promover a oxidação dos sulfuretos eventualmente presentes na fase sólida do material lixiviado..

Relativamente aos resultados obtidos (Figura 34) verifica-se que os RK e as CV apresentam valores de oxigénio dissolvido menores do que as misturas (M1, M2, M3, M4) e as CF. Todos os lixiviados apresentam valores inferiores a 4 mg/l. Um dos critérios para a classificação da qualidade das massas de água superficiais (rios e albufeiras) tem como referência o oxigénio dissolvido igual ou superior a 5 mg/L (INAG, 2009).

Na Figura 35 é apresentado a evolução temporal dos sólidos totais dissolvidos nas soluções de lixiviação.

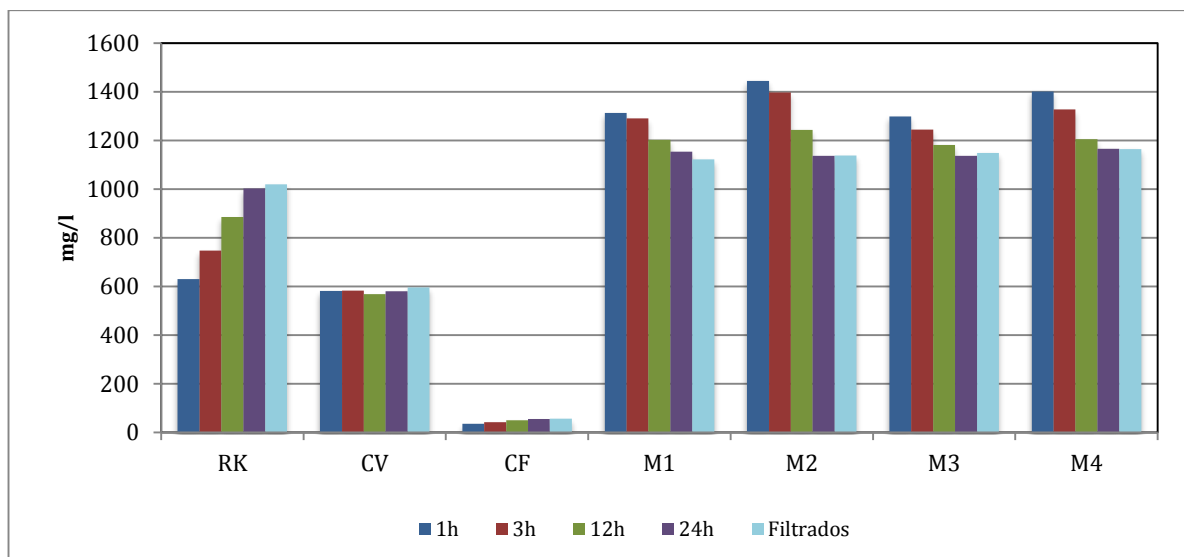


Figura 35: Evolução temporal dos sólidos totais dissolvidos nas soluções de lixiviação.

Os sólidos totais dissolvidos podem ser definidos como o peso do conjunto de substâncias orgânicas e inorgânicas por unidade de volume da solução. Os valores desejados serão os mais baixos possíveis, pois em caso de ocorrer infiltração ou diluição em massas de água a sua contaminação será menor.

Ao analisarmos este parâmetro verificamos o seu comportamento é similar ao comportamento da salinidade e da condutividade elétrica, como esperado.

Nos RK, os valores de sólidos totais dissolvidos tem tendência a aumentar ao longo do tempo de lixiviação, variando entre de 600 mg/L e 1000 mg/L.

As CV apresentam valores constantes de 600 mg/L.

Para as CF, os sólidos totais dissolvidos apresentam valores quase nulos, que como referido anteriormente na análise da condutividade elétrica, estão diretamente relacionados com a condutividade, o que é coerente com os resultados obtidos pois ambos apresentam comportamentos idênticos.

Todas as misturas apresentam um comportamento idêntico entre si, verificando-se também que ao longo do tempo de lixiviação, os valores de sólidos totais dissolvidos tendem a diminuir.

4.8.1 Considerações sobre os resultados obtidos para os parâmetros físicos medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural

É importante realçar alguns resultados significativos obtidos para os parâmetros medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural e fazer algumas considerações sobre a aplicabilidade das misturas estudadas na incorporação dos RK.

Os parâmetros físicos medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural das cinzas CF, apresentam um comportamento diferente quando comparado com o comportamento das CV e dos RK, é o caso da salinidade, da condutividade elétrica e dos sólidos totais dissolvidos que apresentam valores muito baixos ou mesmo nulos. Estes parâmetros estão todos interligados

entre si, e, assim sendo, valores baixos de salinidade levam consequentemente, a valores baixos de condutividade elétrica. Da mesma forma, existe uma relação proporcional direta entre a quantidade de sólidos totais dissolvidos e a condutividade elétrica.

Como as CF apresentam valores baixos relativamente a estes parâmetros, é possível concluir que estas aparentam ser pouco reativas fazendo deste tipo de cinzas um bom material para ser incorporado nos RK.

Quando se analisa a composição química dos materiais (secção 4.4) verifica-se que todos eles têm na sua composição elementos químicos como o Fe e o Ca. Estes elementos apresentam como características comum a possibilidade de formar sais como por exemplo o sulfato de ferro e o carbonato de cálcio. As CV apresentam na sua composição química o elemento K em concentração significativa, já os RK apresentam na sua composição química uma quantidade de S bastante considerável. Atendendo a esta evidência é possível admitir a existência de um mecanismo que permitiu uma maior dissolução de sais durante os ensaios de lixiviação natural das CV e dos RK. No entanto, os ensaios realizados não permitiram identificar o factor causador da diferença entre as CF e os restantes materiais analisados em relação aos parâmetros da salinidade, condutividade elétrica e sólidos dissolvidos totais.

Para prevenir a geração de ácidos é necessário evitar o contato dos resíduos mineiros com a água e com o ar, assim sendo, os materiais que apresentaram valores de oxigénio dissolvido elevados não são aconselháveis de serem utilizados.

As CV apresentam um comportamento mais regular, tendo-se obtido valores de condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, salinidade e temperatura constantes, não apresentando variação ao longo do tempo. O mesmo se verifica para o oxigénio dissolvido, onde a variação é pouco significativa. No entanto, quando observamos os valores de pH, verifica-se uma diminuição deste parâmetro ao longo do tempo de lixiviação para as CV, o que não é favorável pois poderia provocar um ambiente ácido.

O comportamento das misturas, quanto aos parâmetros medidos, é muito regular apresentando uma diminuição dos valores de pH, salinidade, condutividade elétrica e de sólidos totais dissolvidos, ao longo do tempo de lixiviação. A diminuição do valor de pH terá o mesmo efeito mencionado anteriormente para as CV. No que diz respeito aos restantes parâmetros (temperatura e oxigénio dissolvido) os valores registados são aproximadamente constantes ou apresentam pouca variação.

Na Tabela 18 apresentam-se os valores de todos os parâmetros medidos ao fim de 24 h do ensaio de lixiviação natural das misturas. Verifica-se que, apesar destas serem constituídas por diferentes percentagens de RK, CV e CF, a diferença entre os valores obtidos para os diferentes parâmetros não é significativa. O pH apresenta-se alcalino para as 4 misturas, os valores de sólidos totais dissolvidos, condutividade e temperatura apresentam uma gama de variação muito estreita.

A salinidade é praticamente igual em todas as misturas.

Assim sendo, no que diz respeito aos parâmetros medidos do decorrer do ensaio de lixiviação natural, as misturas pouco se diferenciam umas das outras.

Tabela 18: Parâmetros físicos medidos durante os ensaios de lixiviação natural (duração de 24 h)

Parâmetros	M1	M2	M3	M4
pH	10,21	10,49	10,10	10,35
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	3,37	3,30	3,42	3,38
Salinidade	1,4	1,4	1,4	1,4
Total de Sólidos Dissolvidos (mg/L)	1154	1137	1137	1166
Condutividade (µs/cm)	2860	2840	2830	2900
Temperatura (°C)	23,9	23,2	23,0	23,0

4.8.2 Análise química das fases sólidas resultantes dos ensaios de lixiviação natural

A composição química dos materiais, das misturas e dos seus respectivos resíduos sólidos, resultantes dos ensaios de lixiviação natural, foi determinada pela técnica de fluorescência por raios-X. Os resultados encontram-se representados na Tabela 19 e na Tabela 20.

Mediante os resultados obtidos e em particular para alguns valores anômalos detetados, deve ressaltar-se que, apesar da técnica de fluorescência por raios-X apresentar várias vantagens, existem três fatores de grande importância que traduzem as limitações do método, e que se devem à física da matriz, a interferências espectrais e ao efeito da matriz. (Nagata e Bueno, 2001).

No caso da física da matriz a interferência resulta da falta de homogeneidade das amostras, o que é agravado pelo efeito do tamanho das partículas presentes na amostra. Esta diferença de granulometria dificulta a irradiação homogênea da amostra, provocando um sombreamento das partículas menores quando estas se encontram nas proximidades de partículas significativamente maiores. Esta interferência pode ser minimizada com uma boa homogeneização da amostra (Nagata e Bueno, 2001).

As interferências espectrais resultam da sobreposição de linhas de emissão do espectro de raios-X. As situações mais graves envolvem a interferência da linha principal de emissão do elemento de interesse e outra linha de emissão principal ou secundária de outro elemento presente na matriz. Este tipo de interferência pode ser minimizado ou eliminado através da escolha de uma linha espectral alternativa, através de processos de separação química, através de métodos matemáticos (deconvolução espectral, calibração multivariada, etc.) (Nagata e Bueno, 2001).

O efeito da matriz é o efeito interelementos tendo origem basicamente nos fenómenos de absorção ou de intensificação do sinal de emissão por parte de outros elementos que compõem a matriz da amostra (Nagata e Bueno, 2001).

Tabela 19: Análise química dos materiais e respectivos resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural

Materiais	RK	Lix RK	CV	Lix CV	CF	Lix CF
Elemento	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
As	698	929	61	70	109	57
Ba	588	911	2188	2957	2046	1914
Ca	>100000	>100000	45944	42266	29711	32569
Co	ND	ND	669	570	463	ND
Cu	118	153	81	71	48	41
Fe	67295	>100000	>100000	>100000	>100000	>100000
Hg	ND	ND	48	58	18	ND
K	ND	ND	10022	8336	ND	ND
Mn	1872	3754	863	1115	757	870
Mo	ND	ND	25	12	ND	ND
Ni	106	137	ND	ND	ND	ND
Pb	ND	ND	78	66	27	23
Rb	17	22	103	107	76	76
S	55564	67751	ND	ND	ND	ND
Se	ND	ND	10	12	ND	ND
Sr	106	146	826	839	552	524
Ti	7780	15424	14601	15333	11976	14510
Zn	103	152	214	220	68	71
Zr	72	104	227	227	233	225

Lix: Lixiviação; **CV:** Cinzas Volantes; **CF:** Cinzas de Fundo; **ND:** Não Detetado.

Pela análise da composição química dos materiais e respectivos resíduos sólidos dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 24 h, verifica-se que nos RK, de um modo geral, todos os elementos surgem em maior quantidade nos resíduos resultantes dos ensaios lixiviação comparativamente com os materiais originais. No entanto, esta diferença é pouco significativa, pois não é possível que a concentração na fase sólida aumente após a lixiviação, uma vez que a água destilada não contém elementos que possam passar da fase líquida para a fase sólida, pelo que se considerou que sempre que se verifica um aumento da concentração de um elemento na fase sólida, este aumento deve-se a erros de amostragem, do equipamento utilizado e/ou do método.

Nas CV observa-se uma situação ligeiramente diferente, a maior parte dos materiais aparece em igual concentração quer nos resíduos de lixiviação quer no material original. No entanto, elementos como o Co, K, Mo e Pb, estão em menor quantidade nos resíduos sólidos da lixiviação comparativamente ao respetivo material inicial, o que nos permite dizer que possivelmente estes elementos foram lixiviados para a fase líquida.

Comparando as CF com os seus respetivos resíduos sólidos provenientes dos ensaios de lixiviação natural, verifica-se que a concentração da maior parte dos elementos, de uma maneira geral, mantém-se constante ou apenas com algumas oscilações, como é o caso do Cu, Fe, Pb, Zn e Zr. A concentração de outros elementos tende a diminuir consideravelmente como é o caso

do As e do Ba. No entanto, há elementos que requerem atenção, como é o caso do Co e Hg, que se encontram no material inicial, mas na análise química dos resíduos sólidos da lixiviação, estes não foram detetados, o que provavelmente quer dizer que poderão ter passado para a fase líquida.

Tabela 20: Análise química das misturas e respetivos resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural

Misturas	M1	Lix M1	M2	Lix M2	M3	Lix M3	M4	Lix M4
Elemento	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
As	783	915	468	1065	806	977	222	900
Ba	1123	1211	1780	1096	1367	734	1749	805
Ca	>100000	>100000	91170	>100000	>100000	>100000	51222	>100000
Co	ND	338	545	ND	ND	ND	500	ND
Cu	156	207	124	175	175	193	83	187
Fe	>100000	>100000	>100000	>100000	>100000	>100000	>100000	>100000
Hg	ND	20	35	ND	21	20	15	ND
Mn	2603	3347	1614	3715	2739	3226	909	3179
Mo	ND	ND	11	ND	ND	ND	ND	ND
Ni	94	109	0	128	165	149	0	121
Pb	21	18	37	0	0	0	17	0
Rb	37	39	65	32	40	34	75	28
S	54510	39774	21900	68594	58184	55649	ND	51147
Se	ND	ND	7	ND	ND	ND	ND	ND
Sr	263	245	503	199	261	217	502	173
Ti	13246	16427	11808	16793	13695	15149	12035	14919
Zn	127	155	157	157	132	167	76	118
Zr	134	136	170	121	140	121	221	125

Lix: Lixiviação; M1: Mistura 1; M2: Mistura 2; M3: Mistura 3; M4: Mistura 4; ND: Não Definido.

A mistura M1 constituída por 80 % de RK, 6,7 % de CV e 13,3 % apresenta uma variação da concentração pouco significativa para os elementos detetados, mantendo-se praticamente constante para o Ba, Ca, Fe, Pb, Rb, Sr, Zn e Zr, comparativamente com o resíduo sólido resultante do respetivo ensaio de lixiviação natural.

Na mistura M2 os elementos que requerem uma análise mais cuidada são Co, Hg, Mo, Pb e Se, que apenas aparecem na mistura inicial, não sendo detetados depois na análise química, feita após o ensaio de lixiviação natural, o que pode significar que foram lixiviados para a fase líquida.

Na mistura M3, observa-se que a concentração da maioria dos elementos não apresenta grandes alterações, com exceção do As, Mn e Ti, cuja concentração é superior na mistura em comparação com os resíduos sólidos da lixiviação natural.

Por último, na mistura M4, existem elementos como o Co, Hg, Pb que se encontram presentes na análise inicial da mistura, mas na análise química dos respetivos resíduos de lixiviação natural, estes não foram detetados, suscitando-se que estes elementos possam ter sido lixiviados para a fase líquida.

Na Tabela 21 são apresentados os elementos, quer dos materiais quer das misturas preparadas, que demonstraram pelas análises químicas efetuadas, sinais que possam ter sido lixiviados passando assim da fase sólida para a fase líquida.

Tabela 21: Elementos provavelmente lixiviados para a fase líquida

Elementos lixiviados									
RK	Não há elementos que demonstrem terem sido lixiviados								
CV	Co	K	Mo	Pb	-	-	-	-	-
CF	As	Ba	Cu	Fe	Pb	Zn	Zr	-	-
M1	Pb	S	Sr	-	-	-	-	-	-
M2	Ba	Co	Hg	Mo	Pb	Rb	Se	Sr	Zr
M3	Ba	Ni	Rb	S	Sr	Zr	-	-	-
M4	Ba	Co	Hg	Pb	Rb	Sr	Zr	-	-

RK: Resíduos de Kittilä; **CV:** Cinzas Volantes; **CF:** Cinzas de Fundo; **M1:** Mistura 1; **M2:** Mistura 2; **M3:** Mistura 3; **M4:** Mistura 4; **ND:** Não Definido

As soluções estudadas, de incorporação de cinzas nos resíduos mineiros para a posterior co-deposição em pasta, a pôr em prática, requerem alguns cuidados, em particular porque a maior parte dos elementos presentes na Tabela 21, podem ser bastante perniciosos se libertados sem controlo no ambiente. Para completar o presente estudo deveria ter sido feita a análise química dos licores resultantes dos ensaios de lixiviação natural, que por várias razões, acabaram por ficar excluídas do horizonte temporal da realização desta dissertação.

5. Conclusões

5.1. Conclusões

Dada a natureza exploratória deste trabalho é necessário ter em consideração, na análise e interpretação dos resultados, que esta dissertação propõe um contributo para o estudo do tema da co-deposição em pasta com incorporação de cinzas de carvão.

Existe sempre um risco associados à análise de um pequeno número de ensaios, nos quais devido a diversas variáveis intrínsecas aos trabalhos laboratoriais, não é possível o estudo detalhado de todos os fatores intervenientes nos ensaios de lixiviação natural bem como de outros ensaios realizados ao longo desta dissertação.

Como conclusões principais, podemos salientar o fato de que nas misturas preparadas, os parâmetros medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural não apresentarem variações significativas, no entanto, comparando os resultados obtidos para as misturas com os resultados obtidos para os materiais, concluiu-se que estes apresentam, por norma, valores inferiores de salinidade, condutividade elétrica e de sólidos totais dissolvidos.

O valor do pH quer dos materiais quer das misturas, são semelhantes e com valores próximos de 9, existe no entanto uma exceção para as CF, cujo pH tem um valor próximo da neutralidade.

Um fator importante a referir é o facto dos RK possuírem um pH alcalino, esperava-se que estes tivessem um pH ácido, o que permite concluir que os RK foram neutralizados no processo de beneficiação. Assim sendo, é difícil verificar se a incorporação de cinzas de carvão ajudam à diminuição da produção de ácidos mineiros, pois os resíduos utilizados nesta dissertação já haviam sido neutralizados.

Outro aspeto a considerar são os parâmetros medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural das CF. Os valores obtidos são quase nulos no que toca à salinidade, condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos, sendo por isso um material pouco reativo. Apresenta, no entanto o inconveniente da granulometria que sendo mais grosseira é necessário proceder à sua fragmentação, o que acrescentaria custos bastante significativos.

Outros ensaios realizados, como é o caso dos ensaios mecânicos, permitiu concluir que as misturas que contêm na sua constituição uma combinação de CV e de CF (M1 e M2), têm um comportamento mecânico, quanto à resistência à flexão e à compressão, mais satisfatório que as misturas que são apenas constituídas por CF (M3 e M4).

No que diz respeito aos ensaios de consistência, verificou-se que todas as misturas apresentam consistências com algumas variações, sendo que a mistura M3 constituída por RK e CF apresenta a consistência mais baixa (maior diferença de alturas no teste *slump*). Concluiu-se assim que a granulometria mais grosseira das CF diminuiu a consistência da pasta.

Relativamente aos testes realizados para determinar a percentagem de sólidos verificou-se que o teste T3 apresenta o melhor abaixamento, pois apenas se registou uma diferença de 1 cm de altura, tendo sido esta a percentagem de sólidos escolhida (77 % de sólidos) para a preparação das misturas a estudar. Com a execução dos testes T1, T2 e T3 conclui-se que a pasta preparada com uma percentagem de sólidos abaixo de 77% não apresenta uma consistência adequada.

Concluiu-se ainda que a pasta preparada com uma percentagem de sólidos igual ou superior a 82 % não é trabalhável, não chegando sequer a molhar toda a fase sólida.

Quanto à granulometria, podemos afirmar que as CV são o material que possui partículas mais finas, seguidamente dos RK e por último as CF, que têm uma granulometria mais grosseira, mesmo depois de serem moídas. No que diz respeito às misturas, a nível da granulometria, todas elas apresentam um comportamento semelhante, com a exceção da M3, como seria de esperar, uma vez que contém maior quantidade de CF na sua constituição.

5.2. Perspetivas futuras

Para um melhor estudo da incorporação das cinzas de carvão nos resíduos mineiros ácidos como neutralizador da geração de ácidos mineiros era importante realizar mais alguns ensaios que permitiriam completar este estudo em alguns aspetos.

Não foi feita a análise química das soluções de lixiviação e que seria essencial para verificar os elementos lixiviados da fase sólida para a fase líquida. Estes resultados deveriam ainda ser comparados com a análise química da fase sólida.

Outro ensaio que poderá ser realizado no futuro, com os materiais e as misturas, é o chamado teste da calha (*flume*) cujo objetivo é o estudo do ângulo de repouso consistindo em determinar o ângulo máximo possível no qual a pasta ainda se mantém em repouso. Este ensaio permite assim estudar o comportamento da pasta quanto à sua mobilidade nas tubarias para a sua posterior deposição.

Outras propriedades a serem estudadas em trabalhos futuros passam pelo comportamento reológico, o que permitirá verificar propriedades como a plasticidade, a viscosidade e o escoamento.

Seria ainda importante estudar outras proporções na incorporação de cinzas de carvão nos RK. Não foi realizada, por exemplo nenhuma mistura apenas com os RK e CV e seria interessante poder verificar o comportamento desta mistura, até porque segundo a literatura consultada, as CV, por possuírem granulometria mais fina, são as mais indicadas para adicionar aos resíduos, pois são mais eficazes na neutralização de ácidos.

Outro trabalho para futuro, seria fragmentar as CF até granulometrias mais finas e realizar ensaios de resistência mecânica, de medição da consistência e de lixiviação natural por forma a verificar quais as principais diferenças relativamente à utilização de cinzas com diferentes granulometrias.

Poder-se-á ainda preparar futuramente misturas com diferentes percentagem de sólidos mas inferiores a 82 %, pois todas as misturas estudadas nesta dissertação foram preparadas com 77 percentagem de sólidos, e uma vez que se verificou que uma mistura com 82 % de sólidos não é trabalhável. Para as diferentes percentagem de sólidos dever-se-á realizar também o ensaio de abaixamento e de resistência mecânica para verificar as principais diferenças, se existirem.

Finalmente, para um estudo mais alargado neste âmbito poderá considerar-se a realização de ensaios estáticos, como por exemplo, o teste de potencial de produção alcalina ou balanço da produção ácida e ainda testes cinéticos, como por exemplo, o teste em células húmidas, extração *Soxhlet* e o teste de coluna.

Referências

- Adriano D.C., Page A.L., Elseewi A.A., Chang A.C., Straughan I., (1980). *Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: A Review*. Journal of Environmental Quality Vol. 9 No. 3, p. 333-344.
- Andrade A., (2001). *Caracterização das cinzas volantes do carvão de Candiota*. Encontro de Pesquisadores em Carvão no Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Vol. 2, 1990.
- Archibald J.F., (1999). *Beneficial Impacts of Paste Tailings on Environmental Hazard Mitigation and Engineering Performance Improvement*, International Mining and Environment Congress, Lima, Peru, 13-16 julho 1999, p. 537-548.
- Barbosa P., (2015). *Toda a Energia, Central de Sines*. [http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Central de Sines](http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Central_de_Sines). Acedido em Junho de 2015.
- Black C.A., (1965). *Methodos of Soil Analysis: Part II Chemical and Biological Properties*, Number 9 (Part 2), Second Edition, Managing Editor R.C. Dinauer, American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA.
- Carmo, J., (2007). EDP, Centro de Produção de Sines. Conferência: Pacto para a saúde e Ambiente, Sines 6 junho 2007. http://www.sines.pt/PT/Viver/Ambiente/seminariosconferencias/conf_pacto_saude_amb/Documents/Apresenta%C3%A7%C3%A3o%20de%20Jorge%20do%20Carmo%20%28EDP%29.pdf. Acedido em junho 2015.
- Cauduro F., Roberto S., (2002). *Avaliação Comparativa de Testes de Lixiviação de Resíduos Sólidos*. XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún, México, 27 - 31 outubro 2002.
- CIGAR, (2015). Centro de Investigação em Geo-Ambiente e Recursos. <http://paginas.fe.up.pt/~cigar/html/equipamento.html>. Acedido em agosto de 2015.
- Coutinho J.S., (2003). *Ensaio do Betão Fresco*. Apontamentos das aulas práticas de Materiais de Construção 2 do curso de Mestrado Integrado em Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. <http://paginas.fe.up.pt/~jcouti/MC2PraticasB2004.pdf>. Acedido em junho 2015.
- Dinis M.L., Fiúza A., Góis J., Carvalho J.S., Castro A.C.M., (2011). *Assessment of direct radiological risk and indirect associated toxic risks originated by Coal-Fired Power Plants*. Radioprotection 46 (06), S137-S143.
- Doucet D., Girald D., Grondin L., Matte P., (2010). *Mineral Resource and Mineral Reserve Estimate and the Suuri Extension Project*. Technical Report on the December 31, 2009, Kittilä Mine, Finland. http://s1.q4cdn.com/150142668/files/doc_Technical_Reports/Kittila/March4-KittilaMine-Technical-Report-2010_v001_d1j74l.pdf. Acedido em maio 2015.
- EDP, (2013). *Declaração Ambiental da Central Termoelétrica de Sines 2013*, Direção de Produção Térmica. <http://www.apambiente.pt/zdata/Instrumentos/GestaoAmbiental/EMAS/DA/99/13.pdf>. Acedido em junho de 2015.

- EDP, (2014). Declaração Ambiental da Central Termoelétrica de Sines 2014, Direção de Produção. <http://www.apambiente.pt/zdata/Instrumentos/GestaoAmbiental/EMAS/DA/99/14.pdf>. Acedido em junho de 2015.
- EPA, (1994). *Acid Mine Drainage Prediction*. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste. Technical Report, Washington, DC. EPA 530-R-94-036 NTIS PB94-201829.
- Ferguson, K.D., Erickson P.M., (1988). *Pre-Mine Prediction of Acid Mine Drainage*. In: *Dredged Material and Mine Tailings*. In Solomons, W. and Forstner U. eds., Environmental Management of Solid Waste, Dredged Material and Mine Tailings. Springer-Verlag, New York.
- Ferret, L.S., (2004). *Zeolitas de cinzas de carvão: síntese e uso*. Tese para obtenção do grau de Doutor em Engenharia - Área de concentração: Metalurgia Extrativa. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM. Porto Alegre, Brasil 2004. xii, 105f.– PPGEM/UFRGS, Brasil, 978-3-642-64809-0.
- Fiúza A., (1991). Apontamentos teóricos para a disciplina de Hidromineralurgia do Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Fiúza A., (2009). Apontamentos teóricos para a disciplina de Impacto Ambiental Mineiro do curso de Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Fiúza A., Vila M., Silva A., Leite A., Góis J., Matos C., (2008). *Respirometria da libertação de ácidos e a utilização de coberturas consumidoras de oxigénio como método de prevenir emissões a partir de armazenamento de resíduos minerais*. Relatório de Execução Material do Projecto Nº POCI/ECM/60438/2004. Fundação para a Ciência e Tecnologia. Programa Operacional Ciência e Inovação.
- Guerra R.S.T., (2014). *Afinal, slump teste para quê?* <http://www.clubedoconcreto.com.br/2013/08/ensaio-do-slump-test-ensaio-de.html>. Acedido em junho 2015.
- INAG, (2009). *Critérios para a Classificação do Estado das massas de Água Superficiais – Rios e Albufeiras* Ministério do Ambiente, do Ornamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Instituto da água. <http://www.apambiente.pt/dqa/assets/crit%c3%a9rios-classifica%c3%a7%c3%a3o-rios-e-albufeiras.pdf>. Acedido em junho 2015.
- IPQ, (1996). Norma Portuguesa EN 196-1: 1996, *Métodos de Ensaio de Cimentos, Parte 1: Determinação das Resistências Mecânicas*, Instituto Português da Qualidade.
- IPQ, (2003). Norma Portuguesa NP-EN 12390-3: 2003, *Ensaio de Betão Endurecido, Parte 3: Resistência à compressão dos provetes ensaiados*. Instituto Português da Qualidade.
- IPQ, (2004). Norma Portuguesa NP-EN 12390-5: 2004, *Ensaio de Betão Endurecido, Parte 5: Resistência à flexão dos provetes ensaiados*, Instituto Português da Qualidade.
- IPQ, (2009). Norma Portuguesa NP-EN 12390-2: 2009, *Ensaio de Betão Fresco. Parte 2, Ensaio de Abaixamento*, Instituto Português da Qualidade.
- Jewell R., (2003). *An Introduction to Thickened Tailings Applications*. International Seminar on

- Paste and Thickened Tailings, 14-16 May 2003, Melbourne, Victoria, Australia. Section 1, 1-5.
- Jung S. J., Biswas K., (2002). *Review of Current High Density Paste Fill and its Technology*. Mineral Resources Engineering, Idaho. Mineral Resources Engineering Vol 11, pages 165-182. Publisher Imperial College Press.
- Lierop W.V., (1981). *Conversion of organic soil ph values measured in water, 0.01M CaCl₂ or 1N KCl*. Canadian Journal of Soil Science, 1981, 61(4): 577-579, 10.4141/cjss81-067.
- Lopes R., (2013). *Paste deposition over an existing subaqueous slurry deposit of high sulphide content tailings – the Neves Corvo experience*. Proceedings of the 16th International Seminar on Paste and Thickened Tailings, 17-20 junho 2013, Belo Horizonte, Brasil.
- Machado L.A., (2007). *Ensaio estáticos e cinéticos para a prevenção da geração de drenagem ácida minas na mineração de carvão com cinzas de termoelétrica e escória de Aciaria*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia - Área de Concentração: Tecnologia Mineral/Metalurgia Extractiva, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM, Porto Alegre, Brasil.
- Martin T.E., Davies M.P., Rice S., Higgs T., Lightall P.C., (2002). *Stewardship of Tailings Facilities*. Report of the Mining, Minerals and sustainable Development (MMSD), Nº 20. AMEC Earth & Environmental Limited, April 2002.
- Martins L., Carvalho J., (2007). *Passado, Presente e Futuro da Indústria Extractiva em Portugal*. Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (INETI). Colóquio: *A Indústria Mineira: Passado e Futuro*. Auditório da Reitoria da Universidade de Coimbra, 12 - 14 de março de 2007.
- Miller S., Robertson A., Donahue T., (1997). *Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Generation (NAG) Test*, Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, May 31–June 6. Vol. 1. Vancouver, BC: Mine Environment Neutral Drainage, BC, 0533-549.
- Nagata N., Bueno M., (2001). *Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X*. Quim. Nova Vol. 24, No 4, 531-539.
- Nordstrom, D.K., (2003). *Effects of microbiological and geochemical interactions in mine drainage, in Jambor*. J.L. Blowes, D.W., and Ritchie, A.I.M., eds., *Environmental Aspects of Mine Wastes: Mineralogical Association of Canada*, v. 31, p. 227-238.
- Oliveira M., (2012). *Somincor - Mina de Neves Corvo, A Problemática da Gestão dos Resíduos Mineiros*. Jornadas de Investigação e Inovação do LNEC. Lisboa, 26 março 20012. http://jornadas2012.lnec.pt/pdfs/Sessao_6_Mafalda_2.pdf. Acedido em junho 2015.
- Osorio C., (2005). *Caracterização de Pastas Minerais*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.
- Rohde G.M., Zwonok O., Chies F., Silva N.I.W., (2006). *Cinzas de carvão fóssil no Brasil- Aspectos técnicos e Ambientais*. Porto Alegre, Vol. 1, 202p. Porto Alegre: CIENTEC.
- Sofrá F., Boger D.V. (2002). *Environmental Rheology for Waste Minimisation in the Minerals Industry*. Chemical Engineering Journal 86(3):319-330, doi:10.1016/S1385-8947(01)00225-X.

- Vadapalli K., Petrik L., Fester V., Slatter P., Sery G., (2007). *Effect of Fly Ash particle size on its capacity to neutralize Acid Mine Drainage and influence on the rheological behavior of residual solids*. 2007 World of Coal Ash (WOCA), May 7-10, 2007, Northern Kentucky, USA. <http://www.flyash.info/2007/8vadapalli.pdf>. Acedido em maio 2015.
- Van Deventer J.S.J., Luckey G.C., (2002). *Sustainability in the Minerals Industry: Threat or Opportunity?* CD-ROM Proceedings of XXII International Mineral Processing Congress (IMPC). Editors: L. Lorenzen, D.J. Bradshaw, C. Aldrich, J.J. Eksteen, M. Wright & E. Thom, S. Afr. Inst. Min. Metall. Also hard copy, pp. 22-40. [Cape Town, South Africa, 28 September - 3 October 2003]{Plenary Lecture}.
- Yilmaz E., Kesimal A., Ercikdi B., Kaya R., (2004). *The use of Paste for Disposal of Mill Tailings. Department of Mining Engineering*. Proceedings of the 3rd International Conference SGEM 2003, Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection, 9-13 June, Bulgaria, 109-120, 2003f.

Anexo A: Relatórios de análise das curvas granulométricas



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
pasta2 - Average

Sample Source & type:

Sample bulk lot ref:

SOP Name:

Measured by:
Administrator

Result Source:
Averaged

Measured:

quarta-feira, 18 de Fevereiro de 2015 17:52:47

Analysed:

quarta-feira, 18 de Fevereiro de 2015 17:52:48

Particle Name:
Aluminium silicate

Particle RI:
1.650

Dispersant Name:
Water

Accessory Name:
Hydro 2000G (A)

Absorption:
0.1

Dispersant RI:
1.330

Analysis model:
General purpose

Size range:
0.020 to 2000.000 um

Weighted Residual:
0.872 %

Sensitivity:
Normal

Obscuration:
10.74 %

Result Emulation:
Off

Concentration:
0.0237 %Vol

Specific Surface Area:
0.362 m²/g

Span :
3.963

Surface Weighted Mean D[3,2]:
16.582 um

Uniformity:
1.21

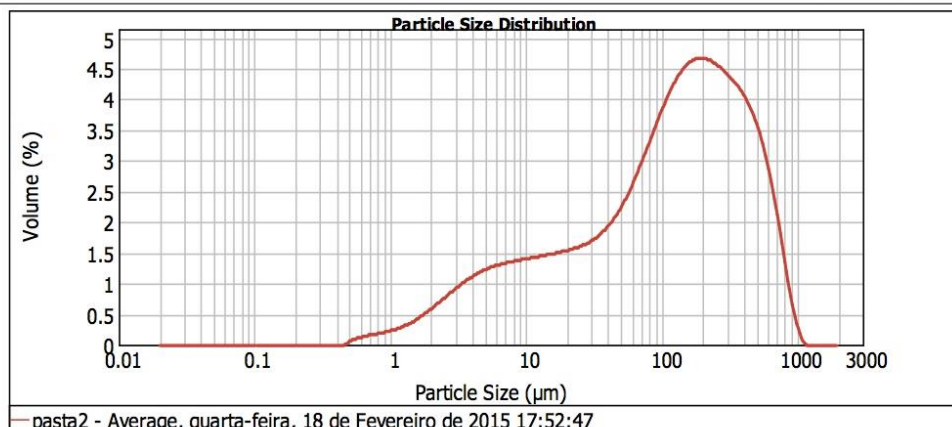
Vol. Weighted Mean D[4,3]:
188.451 um

Result units:
Volume

d(0.1): 6.304 um

d(0.5): 121.179 um

d(0.9): 486.572 um



— pasta2 - Average, quarta-feira, 18 de Fevereiro de 2015 17:52:47

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.25	11.482	1.30	120.226	3.92	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.31	13.183	1.32	138.038	4.09	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.38	15.136	1.35	158.489	4.19	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.46	17.378	1.37	181.970	4.22	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.55	19.953	1.40	208.930	4.19	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.65	22.909	1.44	239.883	4.11	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.75	26.303	1.50	275.423	4.01	2894.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.85	30.200	1.57	316.228	3.88	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.94	34.674	1.67	363.078	3.72	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	1.01	39.811	1.81	416.869	3.50	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	1.08	45.709	1.99	478.630	3.18	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.07	5.012	1.13	52.481	2.22	549.541	2.73	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.11	5.754	1.17	60.256	2.49	630.957	2.15	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.14	6.607	1.21	69.183	2.79	724.436	1.43	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.16	7.586	1.23	79.433	3.10	831.764	0.70	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.19	8.710	1.25	91.201	3.41	954.993	0.21	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.22	10.000	1.28	104.713	3.69	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925			

Operator notes:

Figura A1: Relatório da análise granulométrica dos resíduos de Kitillä.



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
carina cinzasv - Average

Sample Source & type:

Sample bulk lot ref:

SOP Name:

Measured by:
Administrator

Result Source:
Averaged

Measured:

quarta-feira, 15 de Abril de 2015 18:03:01

Analysed:

quarta-feira, 15 de Abril de 2015 18:03:03

Particle Name:
Carbon

Particle RI:
2.420

Dispersant Name:
Water

Accessory Name:
Hydro 2000G (A)

Absorption:
1

Dispersant RI:
1.330

Analysis model:
General purpose

Size range:
0.020 to 2000.000 μm

Weighted Residual:
0.338 %

Sensitivity:
Normal

Obscuration:
11.98 %

Result Emulation:
Off

Concentration:
0.0112 %Vol

Span :
4.003

Uniformity:
1.28

Result units:
Volume

Specific Surface Area:
0.806 m^2/g

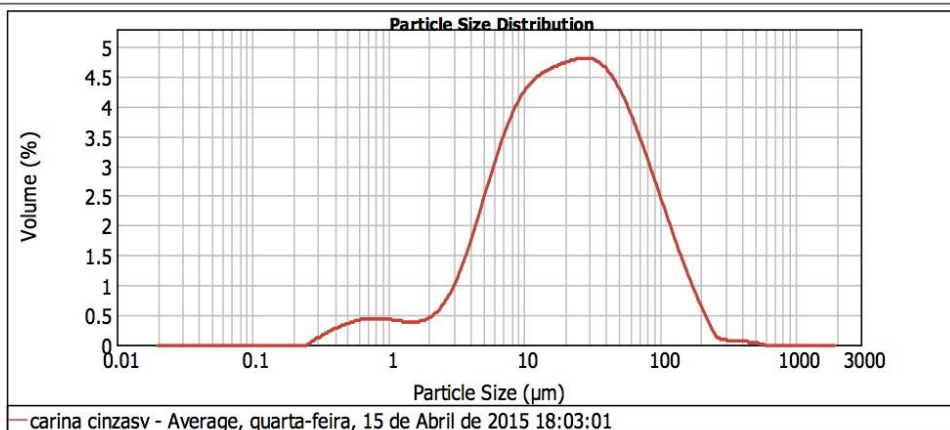
Surface Weighted Mean D[3,2]:
7.444 μm

Vol. Weighted Mean D[4,3]:
36.590 μm

d(0.1): 4.366 μm

d(0.5): 21.135 μm

d(0.9): 88.971 μm



Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.37	11.482	4.05	120.226	1.60	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.35	13.183	4.13	138.038	1.26	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.35	15.136	4.19	158.489	0.95	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.37	17.378	4.24	181.970	0.65	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.43	19.953	4.29	208.930	0.39	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.53	22.909	4.32	239.883	0.15	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.71	26.303	4.34	275.423	0.08	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.10	2.884	0.94	30.200	4.31	316.228	0.06	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.17	3.311	1.25	34.674	4.24	363.078	0.05	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.23	3.802	1.61	39.811	4.11	416.869	0.05	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.29	4.365	2.01	45.709	3.91	478.630	0.03	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.34	5.012	2.42	52.481	3.66	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.37	5.754	2.83	60.256	3.36	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.39	6.607	3.19	69.183	3.03	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.40	7.586	3.50	79.433	2.68	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.40	8.710	3.74	91.201	2.32	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.38	10.000	3.92	104.713	1.96	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925	0.00		

Operator notes:

Figura A2: Relatório da análise granulométrica das cinzas volantes.



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
carina cinzasv II - Average

Sample Source & type:

Sample bulk lot ref:

SOP Name:

Measured by:
Administrator

Result Source:
Averaged

Measured:

sexta-feira, 17 de Abril de 2015 17:28:26

Analysed:

sexta-feira, 17 de Abril de 2015 17:28:27

Particle Name:

Carbon

Accessory Name:

Hydro 2000G (A)

Analysis model:

General purpose

Sensitivity:

Normal

Particle RI:

2.420

Absorption:

1

Size range:

0.020 to 2000.000 um

Obscuration:

11.55 %

Dispersant Name:

Water

Dispersant RI:

1.330

Weighted Residual:

1.439 %

Result Emulation:

Off

Concentration:

0.1058 %Vol

Span :

2.866

Uniformity:

0.893

Result units:

Volume

Specific Surface Area:

0.0923 m²/g

Surface Weighted Mean D[3,2]:

64.985 um

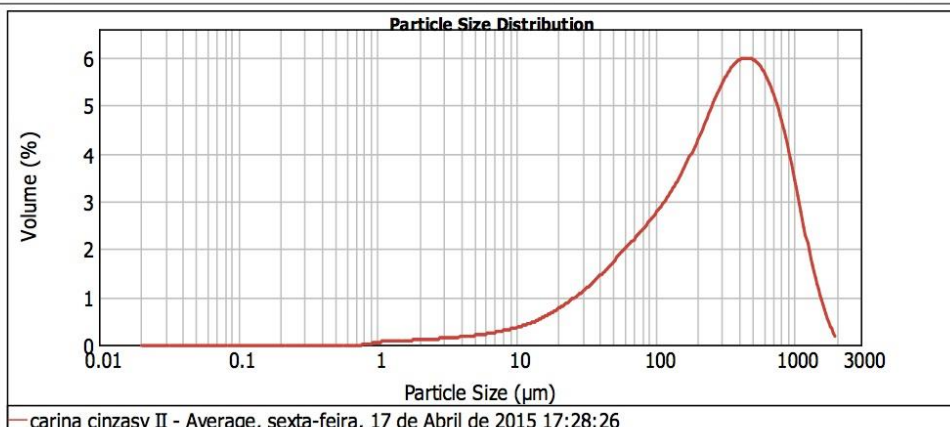
Vol. Weighted Mean D[4,3]:

391.172 um

d(0.1): 40.985 um

d(0.5): 295.295 um

d(0.9): 887.402 um



Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.07	11.482	0.40	120.226	2.87	1258.925	1.46
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.07	13.183	0.47	138.038	3.13	1445.440	0.87
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.08	15.136	0.54	158.489	3.44	1659.587	0.39
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.09	17.378	0.63	181.970	3.78	1905.461	0.08
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.10	19.953	0.72	208.930	4.16	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.11	22.909	0.83	239.883	4.53	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.12	26.303	0.95	275.423	4.88	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.13	30.200	1.09	316.228	5.15	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.14	34.674	1.23	363.078	5.34	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.17	39.811	1.38	416.869	5.41	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.15	45.709	1.54	478.630	5.36	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.00	5.012	0.19	52.481	1.71	549.541	5.18	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	0.21	60.256	1.89	630.957	4.86	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.00	6.607	0.24	69.183	2.07	724.436	4.39	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.00	7.586	0.27	79.433	2.25	831.764	3.79	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.03	8.710	0.30	91.201	2.44	954.993	3.06	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.05	10.000	0.35	104.713	2.65	1096.478	2.22		
0.105	0.00	1.096	0.05	11.482		120.226		1258.925			

Operator notes:

Figura A3: Relatório da análise granulométrica das cinzas de fundo.



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
Misturas 1º análise 4 - Average

Sample Source & type:

Sample bulk lot ref:

SOP Name:

Measured by:
Administrator

Result Source:
Averaged

Measured:

terça-feira, 26 de Maio de 2015 17:51:05

Analysed:

terça-feira, 26 de Maio de 2015 17:51:07

Particle Name:
Carbon

Particle RI:
2.420

Dispersant Name:
Water

Accessory Name:
Hydro 2000G (A)

Absorption:
1

Dispersant RI:
1.330

Analysis model:
General purpose

Size range:
0.020 to 2000.000 μm

Weighted Residual:
0.497 %

Sensitivity:
Normal

Obscuration:
22.61 %

Result Emulation:
Off

Concentration:
0.0201 %Vol

Specific Surface Area:
0.906 m^2/g

Span :
9.371

Surface Weighted Mean D[3,2]:
6.624 μm

Uniformity:
2.99

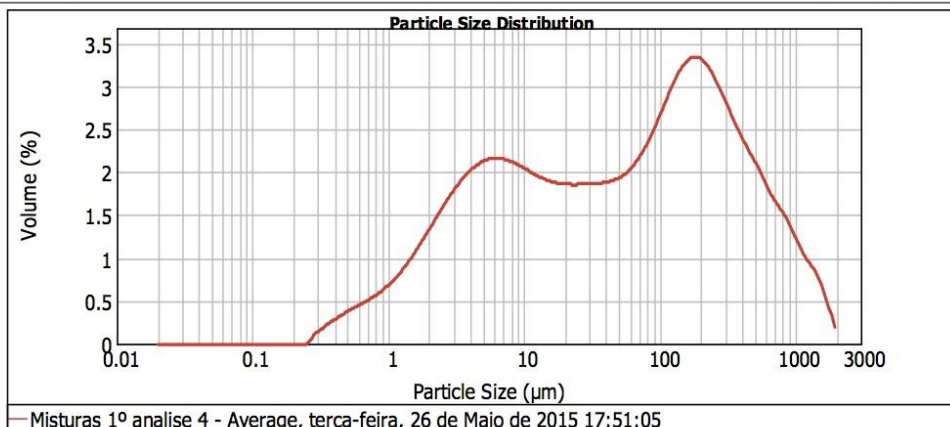
Vol. Weighted Mean D[4,3]:
186.235 μm

Result units:
Volume

d(0.1): 2.510 μm

d(0.5): 57.568 μm

d(0.9): 541.972 μm



— Misturas 1º análise 4 - Average, terça-feira, 26 de Maio de 2015 17:51:05

Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.73	11.482	1.77	120.226	2.77	1258.925	0.80
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.84	13.183	1.73	138.038	2.92	1445.440	0.62
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.96	15.136	1.70	158.489	3.01	1659.587	0.36
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	1.09	17.378	1.68	181.970	3.01	1905.461	0.09
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.24	19.953	1.68	206.930	2.93	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	1.38	22.909	1.68	239.883	2.78	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.02	2.512	1.51	26.303	1.68	275.423	2.80	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.02	2.884	1.64	30.200	1.68	316.228	2.40	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.12	3.311	1.75	34.674	1.69	363.078	2.21	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.25	3.802	1.83	39.811	1.71	416.869	2.05	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.30	4.365	1.90	45.709	1.74	478.630	1.89	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.35	5.012	1.94	52.481	1.80	549.541	1.72	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.40	5.754	1.95	60.256	1.89	630.957	1.55	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.45	6.607	1.94	69.183	2.01	724.436	1.41	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.50	7.586	1.91	79.433	2.18	831.764	1.27	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.56	8.710	1.87	91.201	2.37	954.993	1.08	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.64	10.000	1.82	104.713	2.58	1096.478	0.92		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925			

Operator notes:

Figura A4: Relatório da análise granulométrica da mistura M1.



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
Misturas 2º análise 2 - Average

Sample Source & type:

Sample bulk lot ref:

SOP Name:

Measured by:
Administrator

Result Source:
Averaged

Measured:

terça-feira, 26 de Maio de 2015 17:19:34

Analysed:

terça-feira, 26 de Maio de 2015 17:19:35

Particle Name:

Carbon

Accessory Name:

Hydro 2000G (A)

Analysis model:

General purpose

Sensitivity:

Normal

Particle RI:

2.420

Absorption:

1

Size range:

0.020 to 2000.000 μm

Obscuration:

21.90 %

Dispersant Name:

Water

Dispersant RI:

1.330

Weighted Residual:

0.869 %

Result Emulation:

Off

Concentration:

0.0182 %Vol

Span :

9.847

Uniformity:

3.14

Result units:

Volume

Specific Surface Area:

0.959 m^2/g

Surface Weighted Mean D[3,2]:

6.256 μm

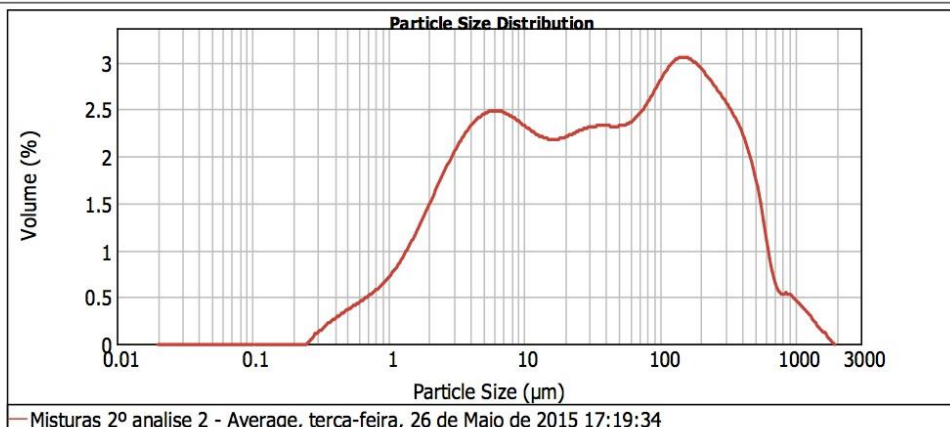
Vol. Weighted Mean D[4,3]:

121.338 μm

d(0.1): 2.390 μm

d(0.5): 35.373 μm

d(0.9): 350.704 μm



— Misturas 2º análise 2 - Average, terça-feira, 26 de Maio de 2015 17:19:34

Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.77	11.482	2.02	120.226	2.73	1258.925	0.23
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.90	13.183	1.98	138.038	2.76	1445.440	0.14
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	1.05	15.136	1.97	158.489	2.74	1659.587	0.05
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	1.21	17.378	1.98	181.970	2.67	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.38	19.953	2.01	208.930	2.57	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	1.55	22.909	2.04	239.883	2.47	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.02	2.512	1.72	26.303	2.07	275.423	2.36	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.02	2.884	1.87	30.200	2.07	316.228	2.23	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.11	3.311	2.00	34.674	2.09	363.078	2.23	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.23	3.802	2.11	39.811	2.10	416.869	2.08	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.29	4.365	2.19	45.709	2.09	478.630	1.87	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.34	5.012	2.23	52.481	2.11	549.541	1.13	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.39	5.754	2.24	60.256	2.16	630.957	0.88	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.44	6.607	2.23	69.183	2.25	724.436	0.49	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.50	7.586	2.19	79.433	2.37	831.764	0.48	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.57	8.710	2.13	91.201	2.51	954.993	0.41	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.66	10.000	2.07	104.713	2.64	1096.478	0.32		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925			

Operator notes:

Figura A5: Relatório da análise granulométrica da mistura M2.



Result Analysis Report

Sample Name:
Misturas 3º análise 2 - Average

Sample Source & type:

Sample bulk lot ref:

SOP Name:

Measured by:
Administrator

Result Source:
Averaged

Measured:
terça-feira, 26 de Maio de 2015 17:30:36

Analysed:
terça-feira, 26 de Maio de 2015 17:30:38

Particle Name:

Carbon

Particle RI:

2.420

Dispersant Name:

Water

Accessory Name:

Hydro 2000G (A)

Absorption:

1

Dispersant RI:

1.330

Analysis model:

General purpose

Size range:

0.020 to 2000.000 μm

Weighted Residual:

0.623

Sensitivity:

Normal

Obscuration:

21.72 %

Result Emulation:

Off

Concentration:

0.0210 %Vol

Span :

6.215

Uniformity:

1.94

Result units:

Volume

Specific Surface Area:

0.824 m^2/g

Surface Weighted Mean D[3,2]:

7.277 μm

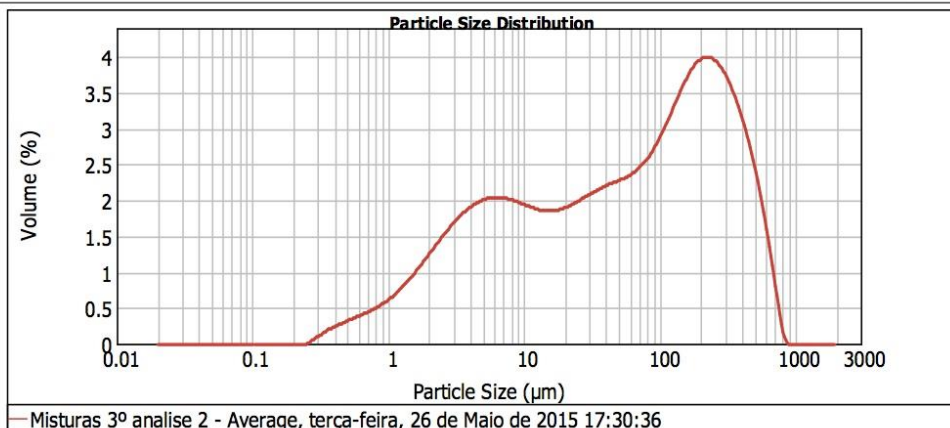
Vol. Weighted Mean D[4,3]:

130.854 μm

d(0.1): 2.752 μm

d(0.5): 59.427 μm

d(0.9): 372.071 μm



Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.66	11.482	1.70	120.226	3.02	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.77	13.183	1.68	138.038	3.25	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.89	15.136	1.68	158.489	3.44	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	1.02	17.378	1.70	181.970	3.57	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.16	19.953	1.74	208.930	3.61	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	1.30	22.909	1.79	239.883	3.56	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.02	2.512	1.43	26.303	1.85	275.423	3.43	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.09	2.884	1.54	30.200	1.91	316.228	3.21	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.16	3.311	1.65	34.674	1.97	363.078	2.93	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.21	3.802	1.73	39.811	2.01	416.869	2.58	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.26	4.365	1.80	45.709	2.05	478.630	2.14	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.30	5.012	1.83	52.481	2.10	549.541	1.61	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.34	5.754	1.85	60.256	2.16	630.957	0.98	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.39	6.607	1.84	69.183	2.25	724.436	0.30	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.44	7.586	1.81	79.433	2.39	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.50	8.710	1.77	91.201	2.56	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.965	0.57	10.000	1.73	104.713	2.78	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925	0.00		

Operator notes:

Figura A6: Relatório da análise granulométrica da mistura M3.



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
Misturas 4º - Average

Sample Source & type:

Sample bulk lot ref:

SOP Name:

Measured by:
Administrator

Result Source:
Averaged

Measured:
terça-feira, 26 de Maio de 2015 17:41:09

Analysed:
terça-feira, 26 de Maio de 2015 17:41:10

Particle Name:
Carbon

Particle RI:
2.420

Dispersant Name:
Water

Accessory Name:
Hydro 2000G (A)

Absorption:
1

Dispersant RI:
1.330

Analysis model:
General purpose

Size range:
0.020 to 2000.000 μm

Weighted Residual:
0.602 %

Sensitivity:
Normal

Obscuration:
23.20 %

Result Emulation:
Off

Concentration:
0.0203 %Vol

Specific Surface Area:
0.927 m^2/g

Span :
9.965

Surface Weighted Mean D[3,2]:
6.470 μm

Uniformity:
3.09

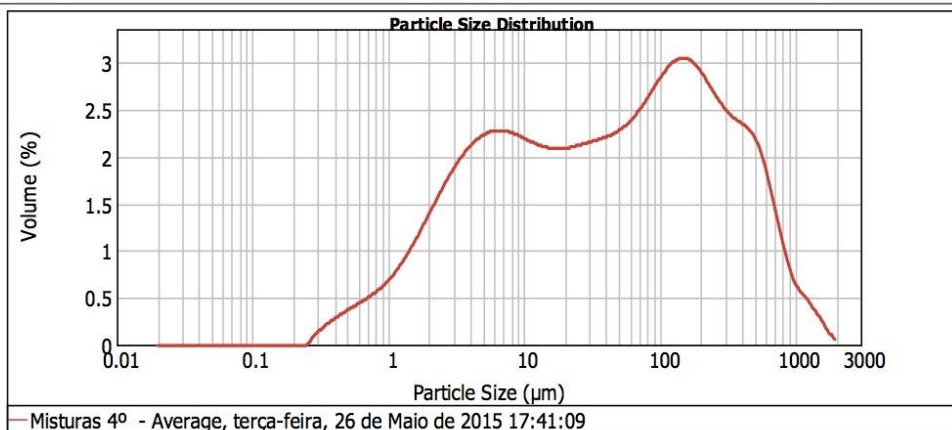
Vol. Weighted Mean D[4,3]:
147.149 μm

Result units:
Volume

d(0.1): 2.467 μm

d(0.5): 43.794 μm

d(0.9): 438.882 μm



Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.74	11.482	1.92	120.226	2.72	1258.925	0.35
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.86	13.183	1.90	138.038	2.75	1445.440	0.25
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.99	15.136	1.88	158.489	2.72	1659.587	0.11
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	1.14	17.378	1.88	181.970	2.64	1905.461	0.03
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	1.29	19.953	1.89	208.930	2.52	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	1.44	22.909	1.91	239.883	2.28	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	1.59	26.303	1.93	275.423	2.19	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.02	2.884	1.72	30.200	1.95	316.228	2.14	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.19	3.311	1.83	34.674	1.98	363.078	2.07	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.24	3.802	1.92	39.811	2.01	416.869	1.96	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.30	4.365	1.99	45.709	2.05	478.630	1.74	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.34	5.012	2.03	52.481	2.11	549.541	1.41	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.39	5.754	2.05	60.256	2.19	630.957	1.07	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.44	6.607	2.03	69.183	2.29	724.436	0.76	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.49	7.586	2.00	79.433	2.41	831.764	0.56	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.56	8.710	1.96	91.201	2.65	954.993	0.46	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.965	0.64	10.000	1.96	104.713	2.65	1096.478			
0.105	0.00	1.096		11.482		120.226		1258.925			

Operator notes:

Figura A7: Relatório da análise granulométrica da mistura M4.

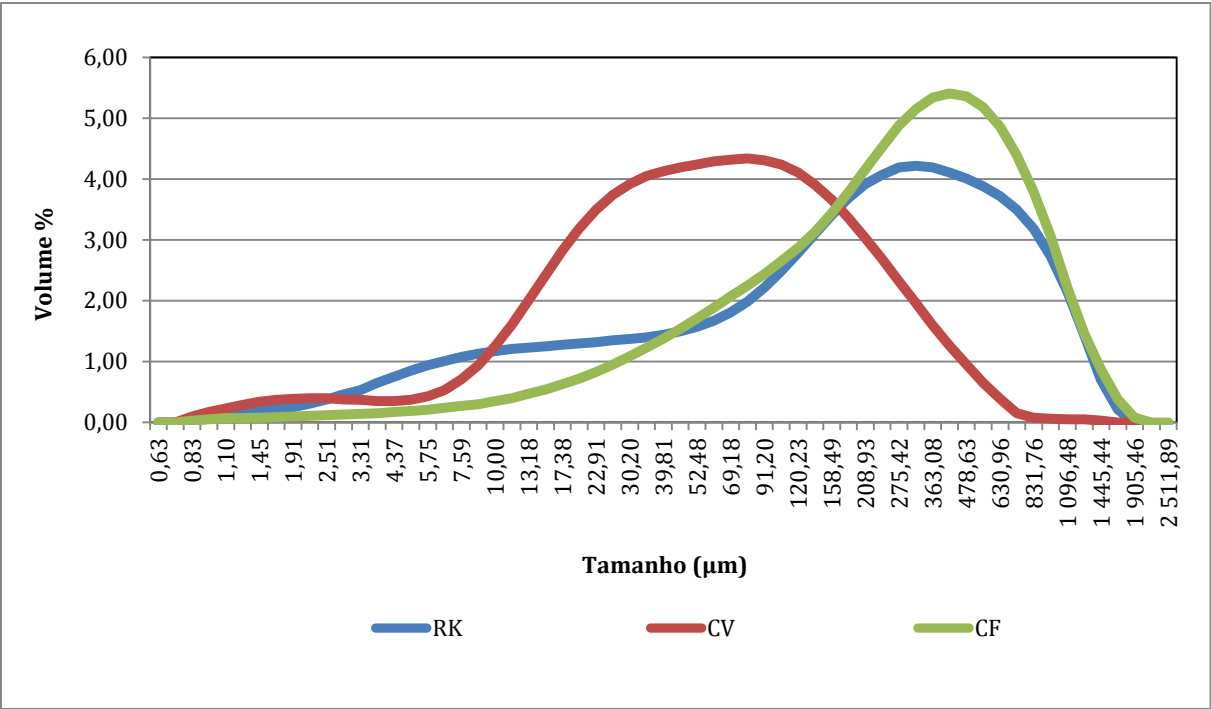


Figura A8: Distribuição granulométrica dos materiais.

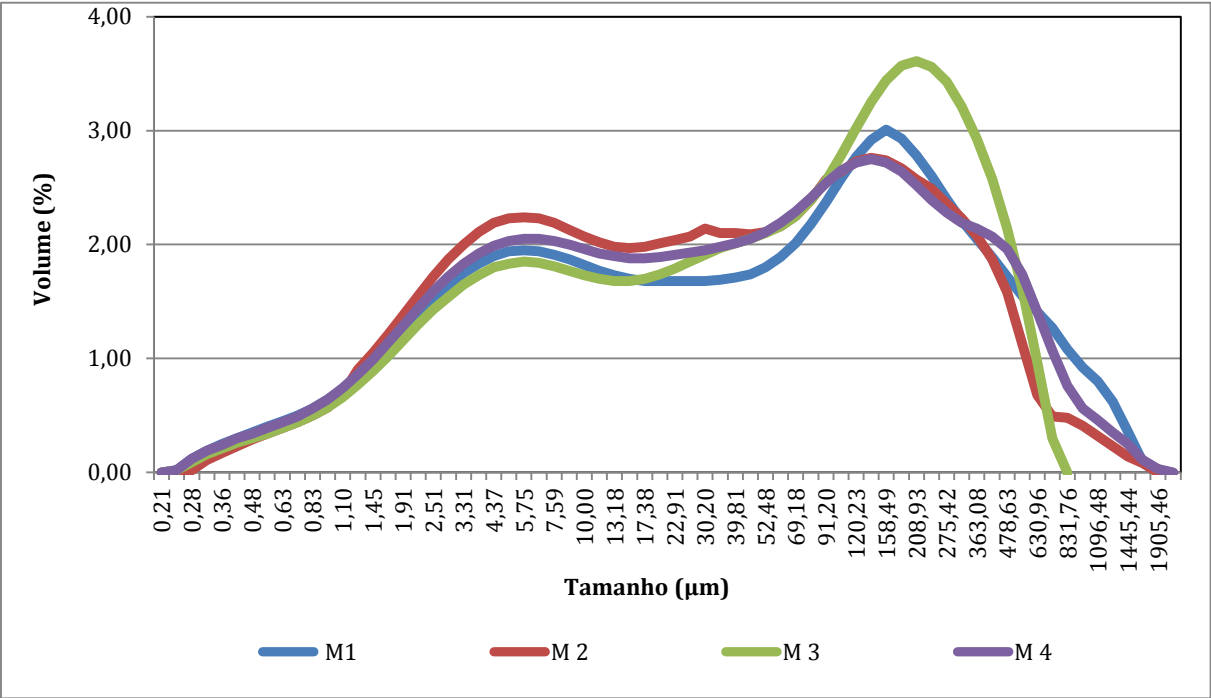


Figura A9: Distribuição granulométrica de todas as misturas preparadas.

Anexo B: Análise química dos materiais, misturas e resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural

Tabela B1: Análise química dos materiais			
Materiais	RK	CV	CF
Elementos	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
As	698	61	109
Ba	588	2188	2046
Ca	>100000	45944	29711
Co	ND	669	463
Cu	118	81	48
Fe	67295	>100000	>100000
Hg	ND	48	18
K	0	10022	ND
Mn	1872	863	757
Mo	ND	25	ND
Ni	106	ND	ND
Pb	ND	78	27
Rb	17	103	76
Se	ND	10	ND
Sr	106	826	552
S	55564	ND	ND
Ti	7780	14601	11976
Zn	103	214	68
Zr	72	227	233

ND: Não detetado

Tabela B2: Análise química das misturas preparadas

Misturas	M1	M2	M3	M4
Elementos	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
As	783	468	806	222
Ba	1123	1780	1367	1749
Ca	>100000	91170	>100000	51222
Co	0	545	0	500
Cu	156	124	175	83
Fe	>100000	>100000	>100000	>100000
Hg	ND	35	21	15
Mn	2603	1614	2739	909
Mo	ND	11	ND	ND
Ni	94	ND	165	ND
Pb	21	37	ND	17
Rb	37	65	40	75
S	54510	21900	58184	ND
Se	ND	7	ND	ND
Sr	263	503	261	502
Ti	13246	11808	13695	12035
Zn	127	157	132	76
Zr	134	170	140	221

ND: Não detetado

Tabela B3: Análise química dos resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 12 h (materiais)

Materiais	RK	CV	CF
Elementos	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
As	863	74	120
Ba	ND	2451	1958
Ca	>100000	40467	29642
Co	290	398	451
Cu	155	64	51
Fe	88994	>100000	>100000
Hg	16	43	13
K	ND	11221	ND
Mn	2584	1005	842
Mo	ND	23	ND
Ni	102	ND	ND
Pb	ND	70	19
Rb	20	100	76
S	29241	ND	27519
Se	ND	11	ND
Sr	120	807	551
Ti	11450	15079	13120
Zn	126	216	69
Zr	84	229	231

ND: Não detetado

Tabela B4: Análise química dos resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 12 h (misturas)

Misturas	M1	M2	M3	M4
Elemento	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
As	1000	973	948	1113
Ba	1032	846	836	1009
Ca	>100000	>100000	>100000	>100000
Cu	191	148	172	219
Fe	>100000	>100000	>100000	>100000
Hg	ND	ND	23	ND
Mn	3022	3386	3215	3814
Ni	178	193	133	165
Pb	18	13	18	13
Rb	40	31	42	31
S	ND	51996	36385	56467
Sr	216	195	237	170
Ti	15171	14736	16135	14965
Zn	158	156	161	166
Zr	116	119	131	116

ND: Não detetado

Tabela B5: Análise química dos resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 24 h (materiais)

Materiais	RK	CV	CF
Elementos	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
As	929	70	57
Ba	911	2957	1914
Ca	>100000	42266	32569
Co	ND	570	ND
Cu	153	71	41
Fe	>100000	>100000	>100000
Hg	ND	58	ND
K	ND	8336	ND
Mn	3754	1115	870
Mo	ND	12	ND
Ni	137	ND	ND
Pb	ND	66	23
Rb	22	107	76
S	67751	ND	ND
Se	ND	12	ND
Sr	146	839	524
Ti	15424	15333	14510
Zn	152	220	71
Zr	104	227	225

ND: Não detetado

Tabela B6: Análise química dos resíduos sólidos resultantes dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 24 h (misturas)

Misturas	M1	M2	M3	M4
Elementos	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
As	915	1065	977	900
Ba	1211	1096	734	805
Ca	>100000	>100000	>100000	>100000
Co	338	ND	ND	ND
Cu	207	175	193	187
Fe	>100000	>100000	>100000	>100000
Hg	20	ND	20	ND
Mn	3347	3715	3226	3179
Ni	109	128	149	121
Pb	18	ND	ND	ND
Rb	39	32	34	28
S	39774	68594	55649	51147
Sr	245	199	217	173
Ti	16427	16793	15149	14919
Zn	155	157	167	118
Zr	136	121	121	125

ND: Não detetado

Anexo C: Evolução temporal dos parâmetros medidos ao longo dos ensaios de lixiviação natural com a duração de 12h

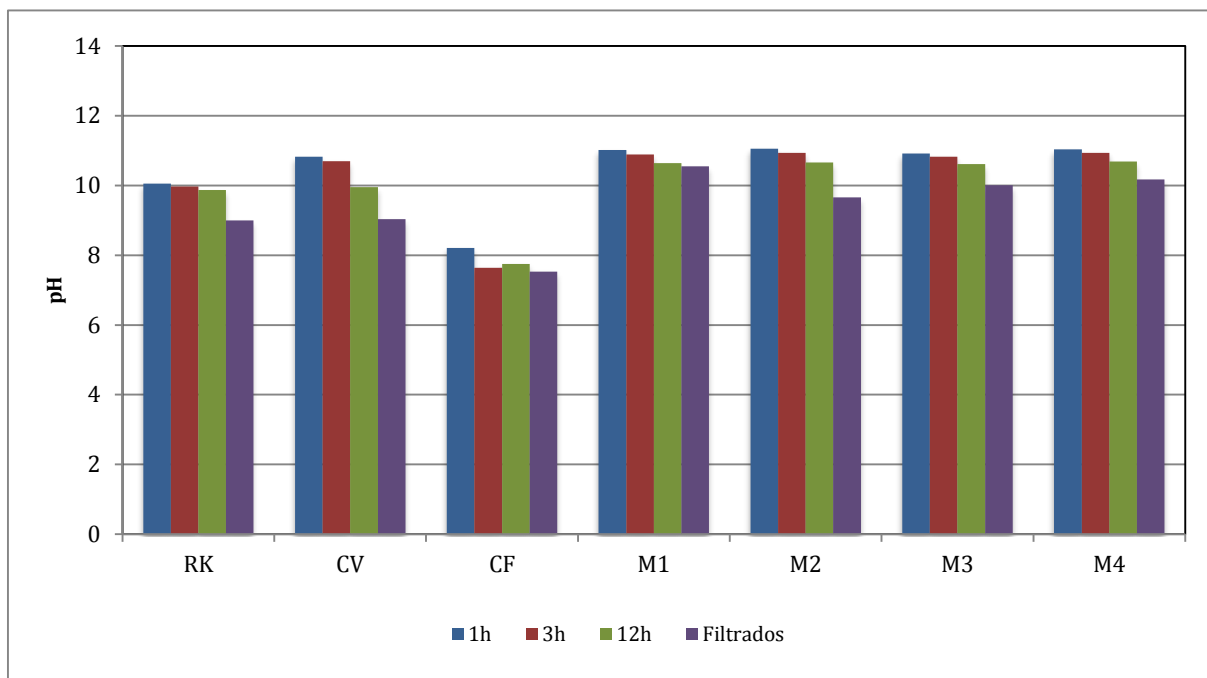


Figura C1: Evolução temporal do pH medido nas soluções de lixiviação.

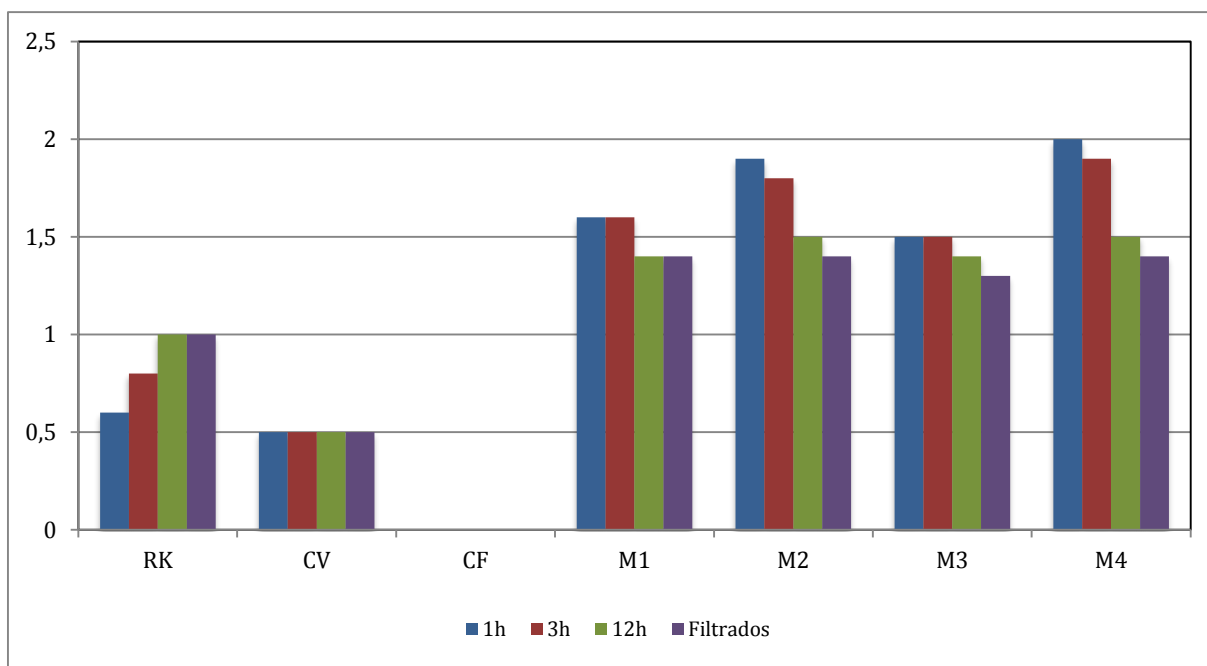


Figura C2: Evolução temporal da salinidade medida nas soluções de lixiviação.

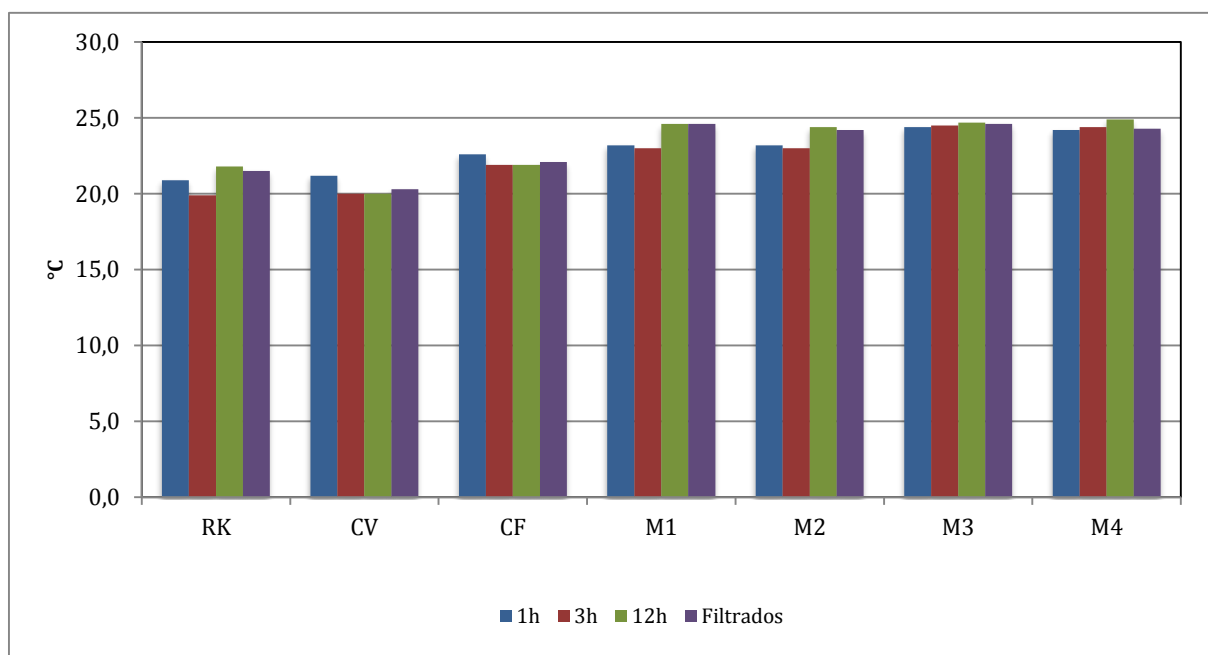


Figura C3: Evolução temporal da temperatura medida nas soluções de lixiviação.

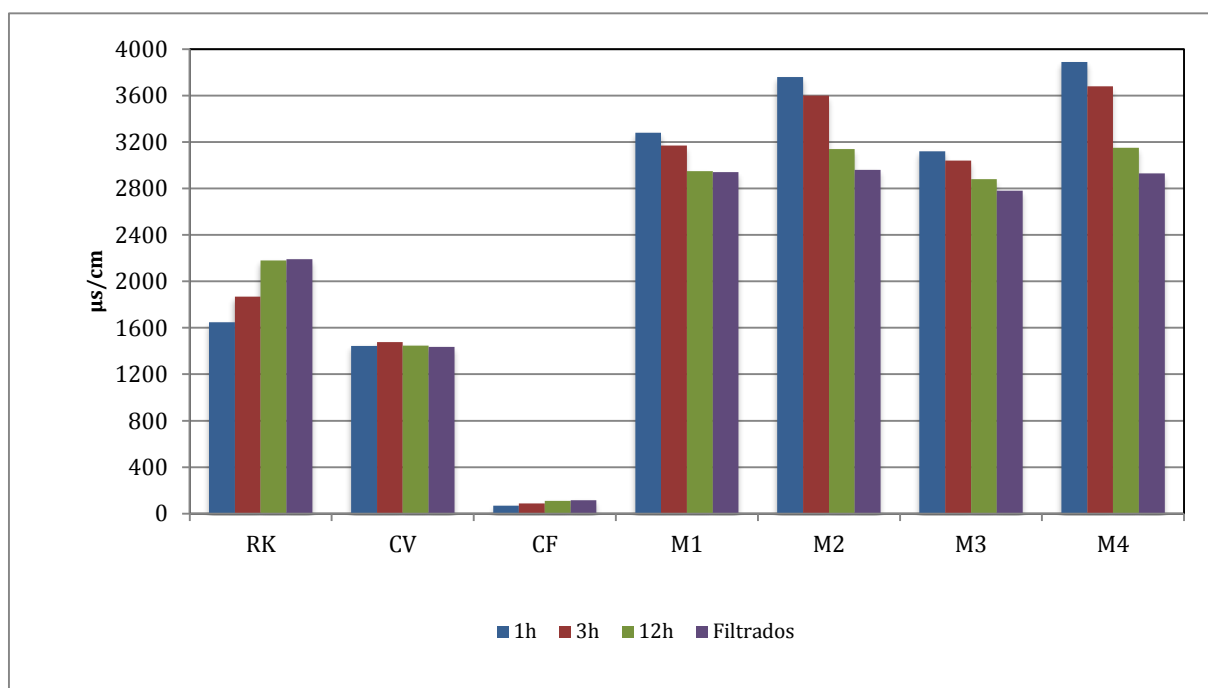


Figura C4: Evolução temporal da condutividade elétrica medida nas soluções de lixiviação.

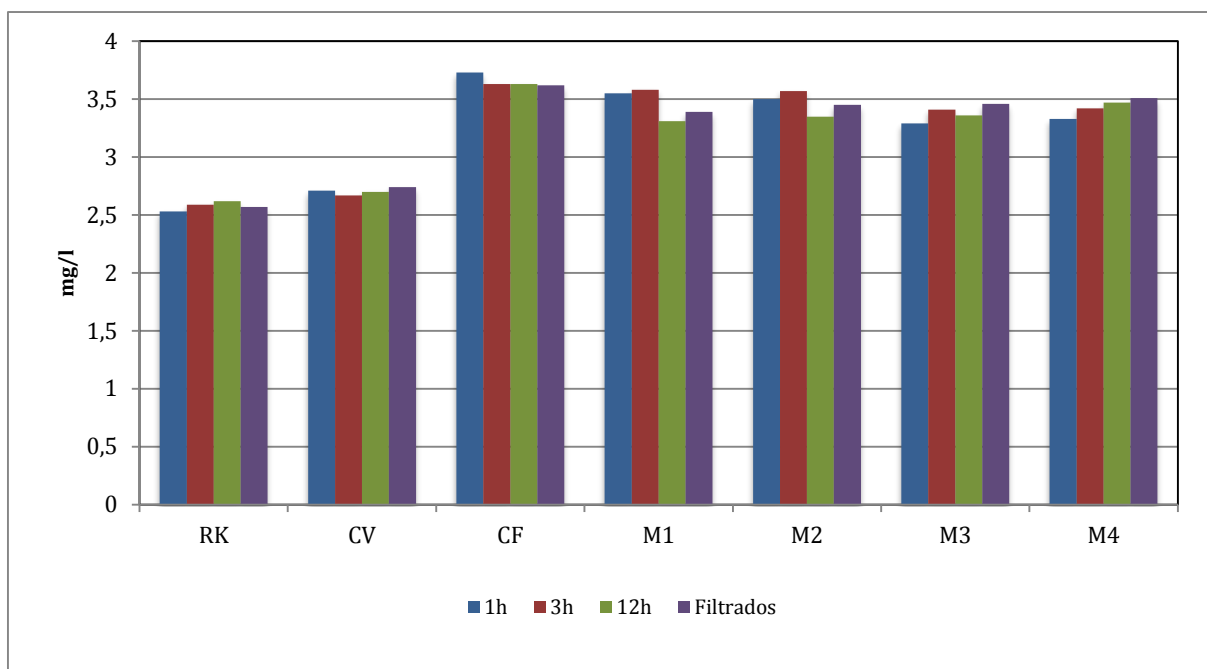


Figura C5: Evolução temporal do oxigénio dissolvido medido nas soluções de lixiviação.

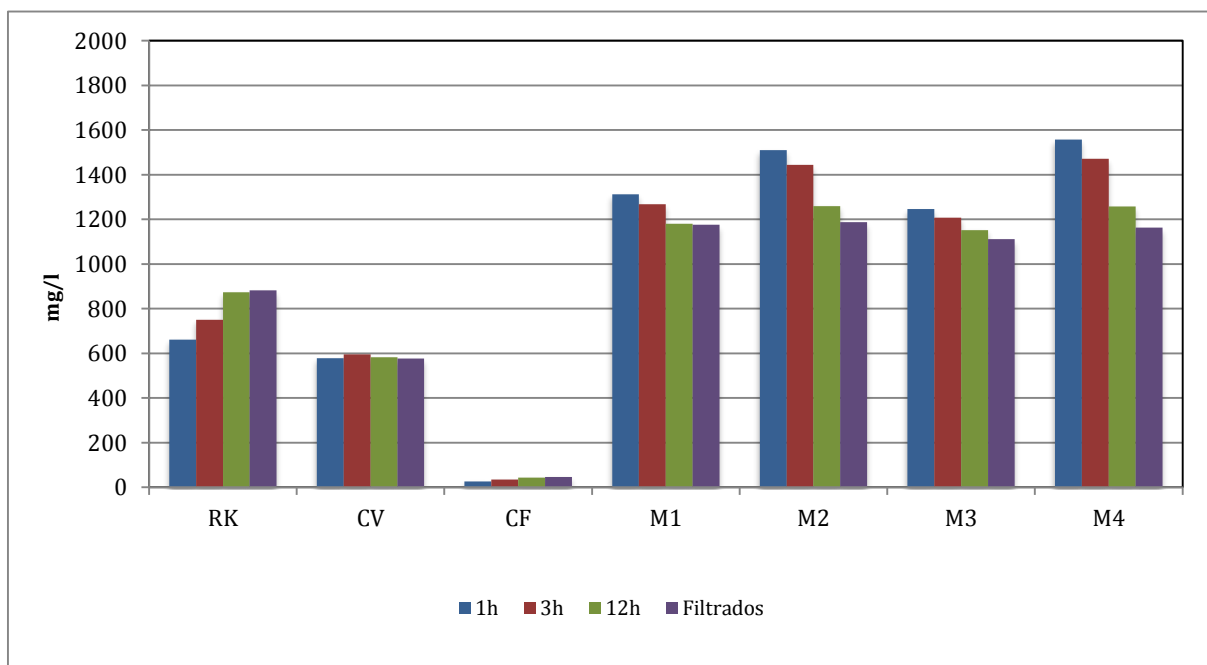


Figura C6: Evolução temporal dos sólidos totais dissolvidos nas soluções de lixiviação.